

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年5月30日 (30.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/044120 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09K 3/00, C08J 3/24, C08F 2/44,
C08J 3/12, A61F 13/53, A61L 15/60

日本橋本町一丁目5番6号 サンダイヤポリマー株式会
社内 Tokyo (JP). 太田 義久 (OHTA, Yoshihisa) [JP/JP];
〒103-0023 東京都 中央区 日本橋本町一丁目5番6号
サンダイヤポリマー株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/12003

(22) 国際出願日: 2002年11月18日 (18.11.2002)

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナ
ーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTOR
NEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8
番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): BR, CN, SG, US.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).

(30) 優先権データ:
特願 2001-355395

2001年11月20日 (20.11.2001) JP

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): サンダ
イやポリマー株式会社 (SAN-DIA POLYMERS, LTD.)
[JP/JP]; 〒103-0023 東京都 中央区 日本橋本町一丁目
5番6号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐竹宗一 (SA
TAKE, Munekazu) [JP/JP]; 〒103-0023 東京都 中央区



(54) Title: WATER ABSORBING AGENT, PROCESS FOR ITS PRODUCTION, AND ABSORBERS AND ABSORBENT AR
TICLES MADE BY USING THE AGENT

(54) 発明の名称: 吸水剤、その製造法、前記吸水剤を用いた吸収体並びに吸収性物品

WO 03/044120 A1

(57) Abstract: A water-absorbing agent containing a crosslinked polymer comprising as the essential constituent units a water-soluble vinyl monomer (a1) and/or a vinyl monomer (a2) which can be hydrolyzed into the monomer (a1) and a crosslinking agent (b) and satisfying the relationships (1) and (2); a process for production thereof; and absorbers and absorbent articles, made by using the water-absorbing agent: $(Y) \geq -1.14(X) + 69.5$ (1) $(X) = ((x_1)^2 + 4 \times (x_2)^2)^{1/2}$ (2) [wherein (x1) is the quantity (g/g) of water held by the agent after one-hour immersion in physiological saline solution; (x2) is the quantity (g/g) of water absorbed under a load of 0.9psi by the agent after one-hour immersion in physiological saline solution; and (Y) is the flow rate (ml/min) of physiological saline solution under a load of 0.3psi through the agent after one-hour immersion in physiological saline solution]. The water-absorbing agent enables easy production of absorbent articles exhibiting high absorption performance in any state, and is suitable for use in paper diapers, sanitary napkins, and other sanitary goods.

[続葉有]



(57) 要約:

水溶性ビニルモノマー (a 1) 及び／又は加水分解により (a 1) となるビニルモノマー (a 2) 並びに架橋剤 (b) を必須構成単位とする架橋重合体を含み、式 (1) 及び (2) を満たしてなる吸水剤、その製造法、前記吸水剤を用いた吸収体並びに吸収性物品。

$$(Y) \geq -1.14 (X) + 69.5 \quad (1)$$

$$(X) = ((x_1)^2 + 4 \times (x_2)^2)^{1/2} \quad (2)$$

[式中、(x 1) は生理食塩水に 1 時間浸漬後の吸水剤の保水量 (g / g) であり、(x 2) は 0. 9 p s i の荷重下における生理食塩水に 1 時間浸漬後の吸水剤の吸収量 (g / g) である。また、(Y) は吸水剤を生理食塩水に 1 時間浸漬後の 0. 3 p s i の荷重下における生理食塩水の通液速度 (m l / 分) である]

本発明の吸水剤は、どのような状態においても高い吸収性能を発揮する吸収性物品を容易に製造することができ、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生用品等に好適に用いうる。

明細書

吸水剤、その製造法、前記吸水剤を用いた吸収体並びに吸収性物品

技術分野

本発明は吸水剤、その製造法、前記吸水剤を用いた吸収体並びに吸収性物品に関する。特に、吸収性物品に好適な、架橋重合体を含む吸水剤とその製造法に関する。

背景技術

重合開始剂量、重合温度及び重合濃度等を変え最適化する方法や、チオール等の連鎖移動剤を使用する方法により保水量を高めた架橋重合体が知られている（特開平3-179008号公報）。また、重合体粒子の表面近傍を処理する方法等により、荷重下での吸収性能又は膨潤ゲルの通液性を高めた架橋重合体が数多く提案されている（特許第267529号公報、E P 6 1 8 0 0 5 A号公報等）。

紙おむつの等の吸収性物品は、使用者が装着した状態で座ったり横になったような荷重のかかった場合に吸収量及び吸収速度の低下を生じ、その結果モレ等の問題を生じる。そして、このような問題がなく、使用者がどのような状態（荷重がかかった状態）においても高い吸収性能の吸収性物品が強く望まれている。

すなわち、本発明は、どのような状態（荷重がかかった状態）においても高い吸収性能を発揮する吸収性物品に用いることができる吸水剤、その製造法、前記吸水剤を用いた吸収体並びに吸収性物品を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成すべく銳意検討した結果、

①生理食塩水に1時間浸漬後の吸水剤の保水量、②0.9 p s i の荷重下における生理食塩水に1時間浸漬後の吸水剤の吸収量及び③吸水剤を生理食塩水に1時間浸漬後の0.3 p s i (20 g/cm^2) の荷重下における生理食塩水の通液速度の3つに着目した結果、上記課題を解決できることを見出した。

発明の概要

すなわち、本発明の第一発明は、水溶性ビニルモノマー(a1)及び／又は加水分解により(a1)となるビニルモノマー(a2)並びに架橋剤(b)を必須構成単位とする架橋重合体を含み、式(1)及び(2)を満たしてなる吸水剤である。

$$(Y) \geq -1.14(X) + 69.5 \quad (1)$$

$$(X) = ((x_1)^2 + 4 \times (x_2)^2)^{1/2} \quad (2)$$

[式中、(x1)は生理食塩水に1時間浸漬後の吸水剤の保水量(g/g)であり、(x2)は0.9 p s i の荷重下における生理食塩水に1時間浸漬後の吸水剤の吸収量(g/g)である。また、(Y)は吸水剤を生理食塩水に1時間浸漬後の0.3 p s i の荷重下における生理食塩水の通液速度(m l/分)である]

式(1)は、吸水剤の保水量及び高荷重下における吸収量と膨潤ゲルの通液性との関係を表す式であり、式(1)を満たさないと吸収性能の優れた吸水性物品とならない。

式(2)は、式(1)中の(X)に関する式である。

また、第二発明は、水溶性ビニルモノマー(a1)及び／又は加水分解により(a1)となるビニルモノマー(a2)並びに内部架橋剤(b1)を必須構成単位としてなり、下記①～③の内少なくとも2つを満足してなる吸水剤である。

①元素記号として、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Os、Ir、Pt及びAuからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素(c1)を架橋重合体の質量に基づいて $10^{-9} \sim 1$ 質量%含有する。

5 ②平均粒径 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の水不溶性球状単粒子(d)を架橋重合体の質量に基づいて $0.1 \sim 1$ 質量%含有する。

③表面架橋剤(b2)で表面架橋され、エステル結合又はアミド結合に由来するカルボニル基又はアミノ基の赤外吸光分析による吸光度の架橋重合体一粒における標準偏差(S)が15以下である。

10 また、第三発明は、水溶性ビニルモノマー(a1)及び/又は加水分解により(a1)となるビニルモノマー(a2)並びに内部架橋剤(b1)を必須構成単位としてなる架橋重合体を含む吸水剤の製造法であって、下記工程①～③の内少なくとも2つの工程を含む吸水剤の製造法である。

15 ①(i)～(i i i)からなる群より選ばれる少なくとも1つの条件を含む架橋重合体の重合工程。

(i) (a1)、(a2)、共重合可能なその他のビニルモノマー(a3)及び(b1)の重合濃度が(a1)、(a2)、(a3)、(b1)及び反応溶媒の質量に基づいて $1 \times 10^{-4} \sim 20$ 質量%であること。

(i i) 重合温度が($T \pm 5$)℃の範囲内であって、Tが $0 \sim 60$ であること。

(i i i) 元素記号として、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Os、Ir、Pt及びAuからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素(c1)と、陰イオン及び/又は中性分子からなる配位子(c2)とを有してなる錯体(c)の存在下で、重

合すること。

②平均粒径 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の水不溶性球状単粒子 (d) と架橋重合体とを混合する工程。

③表面架橋剤 (b 2) によりエステル結合又はアミド結合を形成させ、

5 該結合に由来するカルボニル基又はアミノ基の赤外吸光分析による吸光度の架橋重合体一粒における標準偏差 (S) を 1.5 以下にする方法により架橋重合体を表面架橋する工程。

発明の詳細な開示

10 第一発明について説明する。

保水量 (x 1) は、生理食塩水に 1 時間浸漬後の吸水剤の保水量 (g / g) であり、下記方法にて測定される。

〈保水量 (x 1) の測定方法〉

250 メッシュのナイロン網で作成したティーバッグ (縦 20 cm、
15 横 10 cm) に測定試料 1.00 g を入れ、生理食塩水 (食塩濃度 0.9 質量%) 1,000 cc 中に無攪拌下、1 時間浸漬した後、15 分間吊るして水切りする。その後、ティーバッグごと、遠心分離器にいれ、
150 G で 90 秒間遠心脱水して余剰の生理食塩水を取り除き、ティーバッグを含めた質量 (h 1) を測定し次式から保水量 (x 1) を求め
20 る。なお、使用する生理食塩水及び測定雰囲気の温度は 25 °C ± 2 °C である。

$$(x 1) = \{ (h 1) - (h 2) - 1.00 \} / 1.00$$

(h 2) は、測定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測したティーバッグの質量である。

25

荷重下での吸収量 (x 2) は、0.9 psi の荷重下における生理食

塩水に 1 時間浸漬後の吸水剤の吸収量 (g / g) であり、下記方法にて測定される。

＜荷重下での吸収量 (x 2) の測定方法＞

250 メッシュのナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ (内径 25 mm、高さ 35 mm) 内に測定試料 0.16 g を入れて均一にして、この測定試料の上に測定試料への荷重が 0.9 psi となるように外径 25 mm の重りを乗せる。この円筒プラスチックチューブ全体の質量 (h 3) を測定する。

生理食塩水 60 ml の入ったシャーレ (直径 : 12 cm) の中に測定試料の入ったプラスチックチューブをナイロン網側を下面 (生理食塩水に浸す側) にして浸し、1 時間静置する。

その後、プラスチックチューブ全体の質量 (h 4) を測定し、次式から荷重下吸収量 (x 2) を求める。なお、使用する生理食塩水及び測定雰囲気の温度は 25 °C ± 2 °C で行う。

$$15 \quad (x 2) = \{ (h 4) - (h 3) \} \times 16$$

含水ゲルの通液速度 (Y) は、吸水剤を生理食塩水に浸漬 1 時間後の 0.3 psi の荷重下における生理食塩水の通液速度 (ml / 分) であり、下記方法にて測定される。

20 <含水ゲルの通液速度 (Y) の測定方法＞

測定試料 0.20 g を 50 ml 生理食塩水に 1 時間浸漬して含水ゲルを調整する。

一方、コック及び容量目盛が付いたフィルター閉じ込み型クロマトグラフ管 (直径 : 20 mm、長さ : 35 cm) のコックを閉じて、このコックを下側にしてクロマトグラフ管を垂直に固定しておく。

次に、上記の含水ゲルを生理食塩水と共にクロマトグラフ管に移し、

目開き $149\text{ }\mu\text{m}$ の金網がついた加圧軸（質量：15.5 g、長さ：31.5 cm）を金網が含水ゲル側になるように入れ、さらにおもり（53.0 g）を乗せ1分間静置する。

クロマトグラフ管下部のコックを開き、管内の液面が40 mlから25 mlになるのに要する時間（T1；秒）を計測し、次式より含水ゲルの通液速度（Y、ml/分）を求める。なお、使用する生理食塩水及び測定雰囲気の温度は25°C±2°Cで行う。

$$(Y) = 20 \text{ (ml)} \times 60 / (T_1 - T_2)$$

10 (T2) は、測定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測した時間である。すなわち、コック及び容量目盛が付いたフィルター閉じ込み型クロマトグラフ管に生理食塩水50 mlを入れ、管内の液量が40 mlから20 mlになるのに要する時間（T2；秒）である。

15 式（1）及び（2）において、式（3）及び（4）を満たすことが好ましく、さらに好ましくは式（5）及び（6）を満たすことであり、特に好ましくは式（7）及び（8）を満たすことである。これらの式を満たすと、どのような状態においてもさらに高い吸収性能を発揮する吸収性物品を製造しやすくなる。

20 $45 \leq (X) \leq 100 \quad (3)$

$1 \leq (Y) \leq 75 \quad (4)$

$47 \leq (X) \leq 90 \quad (5)$

$1.5 \leq (Y) \leq 50 \quad (6)$

25

$50 \leq (X) \leq 80 \quad (7)$

$$2 \leq (Y) \leq 25 \quad (8)$$

式(1)は、これに替えて式(9)であることが好ましく、さらに好ましくは式(10)であること、特に好ましくは式(11)であること、最も好ましくは式(12)であることである。

$$(Y) \geq -1.14(X) + 71.5 \quad (9)$$

$$(Y) \geq -1.14(X) + 73.5 \quad (10)$$

$$10 \quad (Y) \geq -1.14(X) + 75.5 \quad (11)$$

$$(Y) \geq -1.14(X) + 77.5 \quad (12)$$

水溶性ビニルモノマー(a1)としては特に限定はないが、少なくとも1個の水溶性置換基とエチレン性不飽和基とを有するビニルモノマー等が使用できる。

水溶性置換基としては、例えば、カルボキシル(塩)基($-CO_2M$)、スルホ(塩)基($-SO_3M$)、スルホン酸エステル(塩)からなる基($-OSO_3M$)、ホスホノ(塩)基($-PO(O M)_2$)、水酸基($-OH$)、アミノ基($-NR_2$)、アミドからなる基($-CONR_2$)、アンモニオ基($-NH_3^+ \cdot Y^-$)及びモノー、ジー又はトリーアルキルアンモニオ基($-NR_3^+ \cdot Y^-$)等が挙げられる。ここで“カルボキシル(塩)基”とは、カルボキシル基又はカルボン酸塩からなる基(メタルカルボキシレート基又はアンモニウムカルボキシレート基)を示す意味で用いている。他の基についても同様の趣旨である。

なお、Mは、水素原子、アルカリ金属(例えば、リチウム、ナトリウ

ム及びカリウム等)、アルカリ土類金属(例えば、マグネシウム及びカルシウム等)又はアンモニウム(NH_4)を表し、Rは水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～4の炭化水素(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、トリフルオロメチル及びクロロエチル等)基、Yはアンモニウムカチオンの対アニオン(例えば、塩素イオン、臭素イオン、メトサルフェートイオン及び硫酸イオン等)を表す。

水溶性ビニルモノマー(a1)としては、例えば、以下の(i)アニオン性ビニルモノマー、(ii)非イオン性ビニルモノマー及び(iii)カチオン性ビニルモノマー等が使用できる。

10 なお、(i)アニオン性ビニルモノマーは塩であってもよく、塩であるアニオン性ビニルモノマーとしては、例えば、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩[アンモニウム塩、テトラアルキル(炭素数1～8)アンモニウム塩(例えばテトラオクチルアンモニウム等)等]、有機アミン塩{炭素数1～8のアルキルアミン、炭素数2～8のアルカノールアミン、ポリアルキレン(炭素数1～8)ポリアミン(アミノ基数2～10)若しくはポリアルキルアミンの誘導体[炭素数1～8のアルキル基でアルキル化された化合物、あるいは炭素数2～12のアルキレンオキサイドが付加された化合物(アミノ基1個あたりの平均付加モル数1～30モル)等]}等が挙げられる。

(i) アニオン性ビニルモノマー

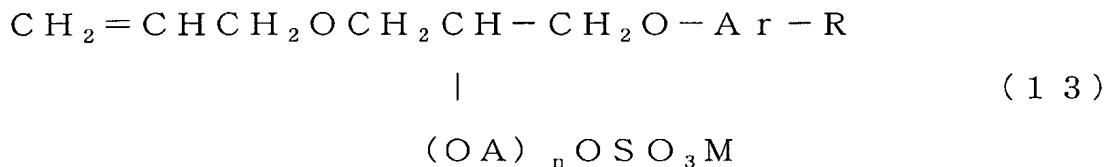
(i-1)カルボキシル(塩)基($-\text{CO}_2\text{M}$)を有するビニルモノマーとしては、炭素数3～30のビニル基含有カルボン酸(塩)等が用いられ、例えば、不飽和モノカルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸塩、クロトン酸及び桂皮酸等)；不飽和ジカルボン酸(例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸及

びイタコン酸等) ; 及び前記不飽和ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数1~8)エステル(例えば、マレイン酸モノブチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸のエチルカルビトールモノエステル、フマル酸のエチルカルビトールモノエステル、シトラコン酸モノブチルエステル及びイタコン酸グリコールモノエステル等)等が挙げられる。

(i-2) スルホ(塩)基($-SO_3M$)を有するビニルモノマーとしては、炭素数2~30のビニル基含有スルホン酸(塩)等が用いられ、例えば、脂肪族又は芳香族ビニルスルホン酸(例えば、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び α -メチルスチレンスルホン酸等)；(メタ)アクリロイル含有アルキルスルホン酸((メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、3-(メタ)アクリロキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等)；及びアルキル(炭素数3~18)(メタ)アリルスルホン酸エステル等が挙げられる。本発明において、例えば“(メタ)アクリル…”とか“(メタ)アリル…”等の表現は、“(メタ)アクリル…”の場合は、“アクリル…”又は“メタクリル…”を表し、“(メタ)アリル…”の場合は、“アリル…”又は“メタリル…”を表すと言う様な意味で使用したものである。

(i-3) スルホン酸エステル(塩)からなる基($-OSO_3M$)を有するビニルモノマーとしては、ヒドロキシアルキル(炭素数2~6)(メタ)アクリレートの硫酸エステル化物[例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの硫酸エステル化物等]；ポリ(重合度2~3

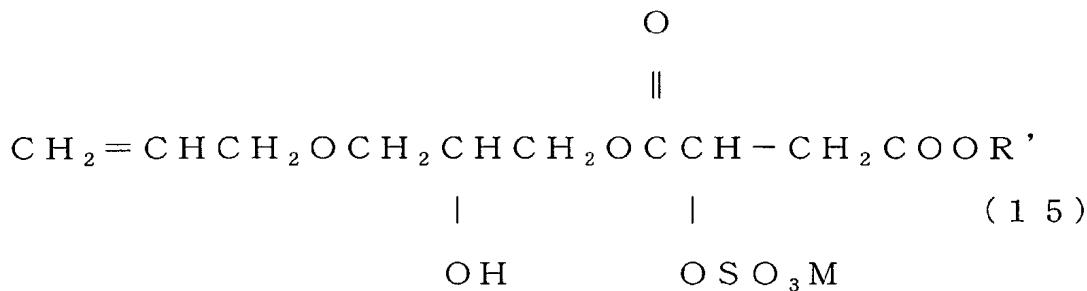
0) オキシアルキレン（アルキレン基の炭素数は 2～4 であり、重合形態は単独又はランダム及び／若しくはブロック）モノ（メタ）アクリレートの硫酸エステル化物〔例えば、ポリ（重合度 5～15）オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル化物等〕；及び一般式（15～3）、（14）又は（15）で示される化合物等が挙げられる。



10



15



20

一般式（13）～（15）中、R は水素原子又は炭素数 1～15 のアルキル基を表す。R' は水素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～15 のアルキル基、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム及びカリウム等）、アルカリ土類金属（マグネシウム及びカルシウム等）又はアンモニウムを表す。OA は炭素数 2～4 のオキシアルキレン基を示し、n が 2 以上の場合、2 以上の OA は同一でも異なっていてもよ

く、異なる場合はランダムでもブロックでもまたその混合でもよい。Arはベンゼン環を表し、Mは、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムを表す。nは1～50の整数を表す。

アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル、2-5エチルヘキシル、ドデカニル及びペントデカニル等が挙げられる。

フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基としては、メチル、エチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、ペントデカニル、トリフルオロメチル及びペントフルオロエチル等が挙げられる。

オキシアルキレン基としては、オキシエチレン、オキシプロピレン及びオキシブチレン等が挙げられる。

(i-4) ホスホノ(塩)基(-PO(OM)₂)を有するビニルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル(炭素数2～6)のリン酸モノエステル[例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルのモノホスフェート等]、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル(炭素数2～6)のリン酸ジエステル[例えばフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等]及び(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数2～6)ホスホン酸[例えば、2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸等]等が挙げられる。

20

(i i) 非イオン性ビニルモノマー

(i i-1) 水酸基(-OH)を有するビニルモノマーとしては、例えば、炭素数3～15のモノエチレン性不飽和アルコール[例えば、(メタ)アリルアルコール及び(メタ)プロペニルアルコール等]；及び2～6価又はそれ以上のポリオール(例えば、炭素数2～20のアルキレングリコール、グリセリン、ソルビタン、ジグリセリン、ペントエ

リスリトール、ポリアルキレン（炭素数 2～4）グリコール（重量平均分子量 100～2000）等）のモノエチレン性不飽和カルボン酸エステル又はモノエチレン性不飽和エーテル〔例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ト5 リエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリーオキシエチレノキシプロピレン（ランダム及び／又はブロック、重量平均分子量 100～2000）モノ（メタ）アリルエーテル（末端の水酸基は炭素数 1～4 のアルキル（メチル、エチル及びブチル等）基又は炭素数 2～3 の飽和脂肪酸（酢酸及びプロピオン酸等）でエーテル化又はエステル化されいてよい）等〕等が挙げられる。

（i i - 2）アミドからなる基（-CONR₂）を有するビニルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-アルキル（炭素数 1～8）（メタ）アクリルアミド〔例えば、N-メチルアクリルアミド等〕、N, N-ジアルキル（炭素数 1～8）アクリルアミド〔例えば、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジ-*n*-又は*i*-プロピルアクリルアミド等〕、N-ヒドロキシアルキル（炭素数 1～8）（メタ）アクリルアミド〔例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等〕；N, N-ジヒドロキシアルキル（炭素数 1～8）（メタ）アクリルアミド〔例えば、N, N-ジヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等〕が挙げられる。

アミドからなる基を有するビニルモノマーとしては、これらの他に、炭素数 5～10 のビニルラクタム（例えば、N-ビニルピロリドン等）等も使用できる。

(i i - 3) アミノ基 (- N R₂) を有するビニルモノマーとしては、モノエチレン性不飽和モノー又はジーカルボン酸のアミノ基含有エステル、例えばジアルキル (炭素数 1 ~ 8) アミノアルキル (炭素数 2 ~ 10) (メタ) アクリレート、ジヒドロキシアルキル (炭素数 1 ~ 5) アミノアルキル (炭素数 2 ~ 10) エステル、モルホリノアルキル (炭素数 1 ~ 8) エステル等 [例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノ (メタ) アクリレート、モルホリノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチルフマレート及びジメチルアミノエチルマレート等] ; モノエチレン性不飽和モノー又はジーカルボン酸のアミノ基含有アミド、例えばモノアルキル (炭素数 2 ~ 10) (メタ) アクリルアミド等 [例えば、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド等] 等が挙げられる。

アミノ基を有するビニルモノマーとしては、これらの他にビニルピリジン (例えば 4 - ビニルピリジン、 2 - ビニルピリジン等) も使用できる。

(i i i) カチオン性ビニルモノマー

(i i i - 1) アンモニオ基 (- NH₃ · Y) を有するビニルモノマーとしては、モノエチレン性不飽和モノー又はジーカルボン酸のアンモニオ基含有エステル [例えばアンモニオアルキル (炭素数 2 ~ 10) (メタ) アクリレート { アンモニオエチル (メタ) アクリレート · クロライド等 } 等] 及びモノエチレン性不飽和モノー又はジーカルボン酸のアンモニオ基含有アミド [例えばアンモニオアルキル (炭素数 2 ~ 10) (メタ) アクリルアミド { アンモニオエチル (メタ) アクリルアミド · メトサルフェート等 } 等] 等が挙げられる。

(i i i - 2) モノー又はジーアルキルアンモニオ基 (- N R H₂ · Y 又は - N R₂ H · Y) を有するビニルモノマーとしては、モノエチレン性不飽和モノー又はジーカルボン酸のアルキルアンモニオ基含有エステル [例えばモノアルキル (炭素数 1 ~ 4) アンモニオアルキル (炭素数 2 ~ 10) (メタ) アクリレート { メチルアンモニオエチル (メタ) アクリレート · クロライド及び t - ブチルアンモニオエチル (メタ) アクリレート · メトサルフェート等 } 及びジアルキル (炭素数 1 ~ 4) アンモニオアルキル (炭素数 2 ~ 10) (メタ) アクリレート { ジメチルアンモニオエチル (メタ) アクリレート · クロライド及びメチル t - ブチルアンモニオエチル (メタ) アクリレート · プロマイド等 } 等] 及びモノエチレン性不飽和モノー又はジーカルボン酸のアルキルアンモニオ基含有アミド [例えばモノアルキルアンモニオアルキル (炭素数 2 ~ 10) (メタ) アクリルアミド { メチルアンモニオエチル (メタ) アクリルアミド · クロライド及びブチルアンモニオエチル (メタ) アクリルアミド · クロライド等 } 及びジアルキルアンモニオアルキル (炭素数 2 ~ 10) (メタ) アクリルアミド { ジメチルアンモニオエチル (メタ) アクリルアミド · クロライド及びメチルプロピルアンモニオエチル (メタ) アクリルアミド · メトサルフェート等 } 等] 等が挙げられる。

20

(i i i - 3) トリアルキルアンモニオ基 (- N R₃ · Y) を有するビニルモノマーとしては、前記アミノ基を有するビニルモノマーを炭素数 1 ~ 8 のアルキル化剤 (例えばメチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド及びジメチルカーボネート等の 4 級化剤) を用いて 4 級化したもの (例えば、トリメチルアンモニオエチル (メタ) アクリレート · クロライド、メチルジエチルアンモニオエチル (メタ) アクリレ

ート・メトサルフェート、トリメチルアンモニオエチルマレート・クロライド、トリメチルアンモニオエチル（メタ）アクリルアミド・クロライド、ジエチルベンジルアンモニオエチル（メタ）アクリルアミド・クロライド} 等が挙げられる。これらの他にN-ビニルピリジニウム塩
5 (例えばN-ビニルピリジニウム・クロライド及びN-メチル-2-ビニルピリジニウム・クロライド等) も使用できる。

水溶性ビニルモノマーのH L B 値は、10.0～20.0が好ましく、さらに好ましくは11.5～20.0、特に好ましくは、13.0
10～20.0である。

なお、H L B 値は、デイビス (Davis) のH L B (藤本武彦著「新・界面活性剤入門」三洋化成工業株式会社1992年8月 第3刷発行、第132頁；対応英語版 Dr. Takehiko Fujimoto, 「New Introduction to Surface Active Agents」 Copyright 1985, SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD 第132頁) によって算出される値である。

加水分解により水溶性ビニルモノマー (a 1) となるビニルモノマー (a 2) しては特に限定はないが、加水分解により水溶性置換基となる加水分解性置換基を少なくとも1個有するビニルモノマー等が使用できる。

20 加水分解性基としては、酸無水物を含む基 (—COO—CO—) 、エステルを含む基 (—COOR) 及びシアノ基等が挙げられる。

なお、Rは炭素数1～3のアルキル（メチル、エチル及びプロピル）基、ビニル基、アリル基及びプロペニル基である。

25 酸無水物を含む基を有するビニルモノマーとしては、炭素数4～20のジカルボン酸無水物等が用いられ、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

エステルを含む基を有するビニルモノマーとしては、例えば、モノエチレン性不飽和カルボン酸の低級アルキル（炭素数1～3）エステル〔例えば、（メタ）アクリル酸メチル及び（メタ）アクリル酸エチル等〕、モノエチレン性不飽和アルコールのエステル〔例えば、酢酸ビニル、酢酸（メタ）アリル等〕等が挙げられる。
5

シアノ基を有するビニルモノマーとしては、炭素数3～6のビニル基含有のニトリル化合物等〔例えば、（メタ）アクリロニトリル、5-ヘキセンニトリル等〕等が挙げられる。

加水分解は、重合中、重合後及びこれらの両方のいずれでもよいが、
10 得られる架橋重合体の分子量の観点から重合後が好ましい。

これらビニルモノマー（a1）及び（a2）は単独で使用してもよく、また、必要により2種以上を併用してもよい。

これらのうち、水溶性ビニルモノマー（a1）が好ましく、さらに好ましくはアニオン性ビニルモノマー、特に好ましくはカルボキシル（塩）基、スルホ（塩）基、アミノ基、アミドからなる基、アンモニオ基又はモノマー、ジ-若しくはトリーアルキルアンモニオ基を有するビニルモノマーであり、次に好ましくはカルボキシル（塩）基又はアミドからなる基を有するビニルモノマー、さらに特に好ましくは（メタ）アクリル酸（塩）及び（メタ）アクリルアミド、最も好ましくはアクリル酸（塩）である。
20

本発明の吸水剤を形成している架橋重合体の構成単位として用いられるビニルモノマーとしては、ビニルモノマー（a1）及び／又は（a2）と共に重合可能なその他のビニルモノマーを併用することができる。

共重合可能なその他のビニルモノマー（a3）としては、疎水性ビニルモノマー等が使用できるが、これらに限定されるわけではない。
25

その他のビニルモノマー（a3）としては下記の(i)～(i i i)のビ

ニルモノマー等が用いられる。

(i) 炭素数 8 ~ 30 の芳香族エチレン性モノマー；

スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ヒドロキシスチレン等のスチレン、ビニルナフタレン、ジクロルスチレン等のスチレンの

5 ハロゲン置換体等。

(ii) 炭素数 2 ~ 20 の脂肪族エチレンモノマー；

アルケン [エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン等]；アルカジエン [ブタジエン、イソプレン等] 等。

10 (iii) 炭素数 5 ~ 15 の脂環式エチレン性モノマー；

モノエチレン性不飽和モノマー [ピネン、リモネン、インデン等]；ポリエチレン性ビニル重合性モノマー (エチレン性不飽和結合を 2 個以上有するビニル重合性モノマー) [シクロペンタジエン、ビシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等] 等。

15 共重合可能なその他のビニルモノマー (a 3) を使用する場合、(a 3) の含有量は、ビニルモノマー (a 1) 及び (a 2) の合計質量に基づいて、0.01 ~ 5 質量%が好ましく、さらに好ましくは 0.05 ~ 3 質量%、特に好ましくは 0.08 ~ 2 質量%、最も好ましくは 0.1 ~ 1.5 質量%である。すなわち、この場合、(a 3) の含有量の上限 20 は 5 質量%が好ましく、さらに好ましくは 3 質量%、特に好ましくは 2 質量%、最も好ましくは 1.5 質量%であり、同様に下限は 0.01 質量%が好ましく、さらに好ましくは 0.05 質量%、特に好ましくは 0.08 質量%、最も好ましくは 0.1 質量%である。

25 架橋剤 (b) としてはビニルモノマー (a 1) 及び／又は (a 2) の重合時に併用される内部架橋剤 (b 1) と、必要により重合後に架橋重合体粒子の表面を架橋するための表面架橋剤 (b 2) とがある。

架橋剤 (b) としては、例えばエチレン性不飽和基を 2 個以上有する架橋剤 (b b 1) 、水溶性ビニルモノマー (a 1) の水溶性置換基及び／又はビニルモノマー (a 2) の加水分解によって生成する水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも 1 個有し且つ少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基とを有する架橋剤 (b b 2) 、並びに水溶性ビニルモノマー (a 1) の水溶性置換基及び／又はビニルモノマー (a 2) の加水分解によって生成する水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも 2 個以上有する架橋剤 (b b 3) 等が使用できる。

これらは、内部架橋剤 (b 1) 及び表面架橋剤 (b 2) のいずれにも使用できる。

(i) エチレン性不飽和基を 2 個以上有する架橋剤 (b b 1) としては、炭素数 8 ~ 12 のビス (メタ) アクリルアミド、炭素数 2 ~ 10 のポリオールのポリ (メタ) アクリレート及び炭素数 2 ~ 10 のポリオールのポリ (メタ) アリルエーテル等が用いられ、例えば、N, N' - メチレンビス (メタ) アクリルアミド、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリ (重合度 2 ~ 5) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、グリセリン (ジまたはトリ) アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル及びジグリセリンジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

(i i) 水溶性ビニルモノマー (a 1) の水溶性置換基及び／又はビニルモノマー (a 2) の加水分解によって生成する水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも 1 個有し且つ少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基とを有する架橋剤 (b b 2) としては、炭素数 6 ~ 8 のエポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物及び炭素数 4 ~ 8 の水酸基を有するエ

チレン性不飽和化合物等が用いられ、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及びイソシアナトエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

5 (i i i) 水溶性ビニルモノマー (a 1) の水溶性置換基及び／又はビニルモノマー (a 2) の水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくともを 2 個以上有する架橋剤 (b b 3) としては、特開昭 58-180233 号公報及び特開昭 59-189103 号公報（対応 U S P 4 6 6 6 9 8 3 号公報）に記載の多価アルコール、多価グリシジル、多価アミン、

10 多価アジリジン及び多価イソシアネート等が使用できる。

多価グリシジル化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル及びグリセリンジグリシジルエーテル等が挙げられる。多価アミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ペニタエチレンヘキサミン及びポリエチレンイミン等が挙げられる。多価アジリジン化合物としては、商品名：“ケミタイト P Z - 3 3” {2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス (3-(1-アジリジニル) プロピネート) }、商品名：“ケミタイト H Z - 2 2” {1, 6-ヘキサメチレンジエチレンウレア} 及び商品名：“ケミタイト D Z - 2 2” {ジフェニルメタン-ビス-4、4'-N、N'-ジエチレンウレア}（これらは日本触媒化学工業社製の商品名である）等が挙げられる。多価イソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

これらの架橋剤は単独で使用してもよく、又は、2 種以上を併用してもよい。

架橋剤 (b) のうち、内部架橋剤 (b 1) としては、吸水剤の荷重下

における吸収量等の観点から、エチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤（b b 1）が好ましく、さらに好ましくは炭素数2～10のポリオールのポリ（メタ）アリルエーテル、特に好ましくはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン及びペンタエリスリトールトリアリルエーテル、最も好ましくはペンタエリスリトールトリアリルエーテルである。

架橋剤（b）のうち、表面架橋剤（b 2）としては、吸水剤の荷重下における吸収量等の観点から、水溶性ビニルモノマー（a 1）の水溶性置換基及び／又はビニルモノマー（a 2）の加水分解によって生成する水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも2個以上有する架橋剤（b b 3）が好ましく、さらに好ましくは多価グリシジル、特に好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル及びグリセリンジグリジルエーテル、最も好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

本発明の吸水剤を形成している架橋重合体には、内部架橋剤（b 1）及び表面架橋剤（b 2）の両方が構成単位として含まれてもよいし、いずれか一方が含まれていてもよいが、両方含まれていることが好ましい。

内部架橋剤（b 1）としての使用量は、ビニルモノマー（a 1）及び／又は（a 2）並びに必要により使用する他のビニルモノマー（a 3）の合計質量に基づいて、0.001～5.0質量%が好ましく、さらに好ましくは0.002～2質量%、特に好ましくは0.003～1.6質量%である。すなわち、（b 1）の使用量の上限は（a 1）及び／又は（a 2）並びに必要により使用する（a 3）の合計質量に基づいて、5.0質量%が好ましく、さらに好ましくは2質量%、特に好ましくは1.6質量%であり、同様に下限は0.001質量%が好ましく、さら

に好ましくは0.002質量%、特に好ましくは0.003質量%である。この範囲であると、保水・吸収能力がさらに良好となりやすい。

表面架橋剤（b2）としての使用量は、ビニルモノマー（a1）及び／又は（a2）並びに必要により使用する（a3）の合計質量に基づいて、0.001～7.0質量%が好ましく、さらに好ましくは0.002～5.0質量%、特に好ましくは0.003～4.0質量%である。すなわち、（b2）の使用量の上限は、（a1）及び／又は（a2）並びに必要により使用する（a3）の合計質量に基づいて、7.0質量%が好ましく、さらに好ましくは5.0質量%、特に好ましくは4.0質量%であり、同様に下限は0.001質量%が好ましく、さらに好ましくは5.0質量%、特に好ましくは4.0質量%である。

この下限以上であると、荷重下における吸収量がさらに向上する傾向にあり、また、この上限未満であると、表面の架橋度が過度となりにくく保水量がさらに低下しにくい傾向がある。

第一発明の式（1）及び（2）を満たしてなる吸水剤としては、例えば、本発明の第二発明がある。

次に第二発明について説明する。

水溶性ビニルモノマー（a1）、加水分解により（a1）となるビニルモノマー（a2）及び内部架橋剤（b1）としては、前述したもののが使用でき、好ましい範囲も同じである。

本発明の第二発明は、さらに前述の架橋重合体を含み、前述の要件①～③のうち少なくとも2つを満足してなる吸水剤である。

要件①～③について順に説明する。まず、要件①について説明する。

金属元素（c1）としては、元素記号として、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Os、Ir、Pt及びAuからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素が好ましく、さらに

好ましくは元素記号としてFe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh及びPd、特に好ましくは元素記号としてFe、Co、Ni、Ru、Rh及びPd、最も好ましくは元素記号としてCo、Ni、Ru、Rh及びPdである。

5 この金属元素は、架橋重合体の製造時に存在していることが好ましく、さらに好ましくは架橋重合体の重合時に存在していることである。さらにこの金属元素は以下の第三発明で説明する錯体(c)に由来することが好ましい。

金属元素(c1)の含有量は、本発明の吸水剤の質量に基づいて、
10 0.001 ppm～1質量% (10^{-9} ～1質量%) が好ましく、さらに好ましくは0.005 ppm～0.5質量% (5×10^{-9} ～0.5質量%)、特に好ましくは0.01 ppm～0.3質量% (10^{-8} ～0.3質量%)、さらに特に好ましくは0.1 ppm～0.2質量% (10^{-7} ～0.2質量%)、最も好ましくは0.5 ppm～0.1質量% (5×10^{-7} ～0.1質量%) である。すなわち、(c1)の含有量の上限は、本発明の吸水剤の質量に基づいて、1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.5質量%、特に好ましくは0.3質量%であり、同様に下限は0.001 ppmが好ましく、さらに好ましくは0.005 ppm、特に好ましくは0.01 ppmである。この範囲である
15 と、保水量及び荷重下における吸収量がさら良好になりやすい。

次に第二発明の②について説明する。

水不溶球状単粒子(d)の平均粒子径は、1～500 nmが好ましく、さらに好ましくは3～100 nm、特に好ましくは5～75 nm、最も好ましくは9～50 nmである。すなわち、(d)の平均粒径の上限は、500 nmが好ましく、さらに好ましくは100 nm、特に好ましくは75 nm、最も好ましくは50 nmであり、同様に下限は1 nm

が好ましく、さらに好ましくは 3 nm、特に好ましくは 5 nm、最も好ましくは 9 nm である。この下限以上であると、荷重下における通液性がさらに良好となる傾向にあり、また、この上限未満であると、荷重下における吸収量がさらに低下しにくい傾向がある。

5 水不溶性球状単粒子 (d) は、非孔質であることが好ましい。非孔質球状単粒子の場合、優れたハンドリング性（得られた吸水剤粒子の粉体流動性等）を示す。

水不溶性球状単粒子 (d) の比表面積は、ゲル通液速度の向上の観点から、20～400 m²/g が好ましく、さらに好ましくは 30～35 10 10 m²/g、特に好ましくは 40～300 m²/g である。すなわち、(d) の比表面積の上限は、400 m²/g が好ましく、さらに好ましくは 350 m²/g、特に好ましくは 300 m²/g であり、同様に下限は 20 m²/g が好ましく、さらに好ましくは 30 m²/g、特に好ましくは 40 m²/g である。この範囲内であると、荷重下における通液性がさらに良好となりやすい。

水不溶性球状単粒子 (d) の材質は、金属を除き、水に不溶性で且つ架橋重合体と非反応性であれば特に限定はなく、有機物及び無機物のいずれであってもよい。なお、金属は、架橋重合体と水と接触した際、金属の酸化・還元反応により架橋重合体を分解する恐れがあるため好ましくない。

有機物としては、(i) 炭化水素のみからなる有機物、(i i) 炭素、水素及び酸素原子からなる有機物、(i i i) 窒素原子を含有する有機物及び(i v) その他の有機物等が使用できる。

有機物の単粒子の溶融温度は、架橋重合体を乾燥する場合に、この乾燥の際に有機物の単粒子が溶融しないようにするために乾燥温度以上であることが好ましい。乾燥温度とのバランスであるが、有機物単粒子の

溶融温度は、130～300℃が好ましく、さらに好ましくは150～250℃である。すなわち、溶融温度の上限は300℃が好ましく、さらに好ましくは250℃であり、同様に下限は130℃が好ましく、さらに好ましくは150℃である。

5 (i) 炭化水素のみからなる有機物としては、重量平均分子量1万～15万の例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ-p-キシリレン及びポリブタジエン等が挙げられる。

(i i) 炭素、水素及び酸素原子からなる有機物としては、重量平均分子量1万～15万の例えば、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、
10 ポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテル、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエポキシ等が挙げられる。

(i i i) 窒素原子を含有する有機物としては、重量平均分子量1万～15万の例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアミド及び熱可塑性ポリウレタン等が挙げられる。

15 (i v) その他の有機物としては、重量平均分子量1万～15万の例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリスルホン等及びこれらの樹脂を構成する単量体の2種以上を共重合して得られるもの等が挙げられる。

これらのうち、(i) が好ましく、さらに好ましくはポリスチレン、
20 特に好ましくは重量平均分子量7～13万のポリスチレンである。

無機物としては、天然無機物及び合成無機物のいずれであってもよく、例えば酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムなどの酸化物、炭化ケイ素、炭化アルミニウム等の炭化物及び窒化チタン等の窒化物等が挙げられる。また、
25 これらは2種以上併用してもよく、あるいは2種以上が複合化されたもの（例えばゼオライト及びタルク等）であってもよい。

これらのうち、無機物が好ましく、さらに好ましくは酸化物、特に好ましくは酸化ケイ素である。酸化ケイ素の中でも、最も好ましくは非結晶の酸化ケイ素である。

水不溶球状単粒子（d）の10質量%水溶液におけるpHは、特に限定はないが、1次粒子のままで（d）を安定に存在させ、2次凝集物を作りにくいという観点から、2～11が好ましく、さらに好ましくは2.5～10、特に好ましくは3～9である。すなわち、（d）の10質量%水溶液におけるpHの上限は、11が好ましく、さらに好ましくは10、特に好ましくは9であり、同様に下限は2が好ましく、さらに好ましくは2.5、特に好ましくは3である。この範囲内でると、（d）の安定性がさらに良好になりやすい。

水不溶球状単粒子（d）の含有量は、架橋重合体の質量に基づいて、0.1～1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.2～0.8質量%、特に好ましくは0.4～0.6質量%である。すなわち、（d）の含有量の上限は、架橋重合体の質量に基づいて、1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.8質量%、特に好ましくは0.6質量%であり、同様に下限は0.1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.2質量%、特に好ましくは0.4質量%である。この下限以上ると、荷重下における通液性がさらに良好となる傾向にあり、また、この上限未満であると、荷重下における通液性がさらに良好となると同時に、吸水剤の機械強度がさらに強くなる傾向がある。

次に第二発明の③について説明する。

表面架橋剤（b2）と架橋重合体とを反応させることにより生成されるエステル結合又はアミド結合に由来するカルボニル基及び／又はアミノ基の赤外吸光分析による吸光度の架橋重合体一粒における標準偏差（S）は、15以下が好ましく、さらに好ましくは10以下、特に好ま

しくは5以下、さらに特に好ましくは3以下、最も好ましくは2以下である。

この範囲であると、架橋重合体を表面架橋剤（b2）により表面架橋する際、架橋重合体粒子の表面近傍を均一に表面架橋することになり、
5 吸水剤の保水量を低下することなく、荷重下吸収量を大幅に改良することが可能となる。

赤外線吸光分析による吸光度の標準偏差の測定方法は、次の通りである。

＜吸光度の標準偏差の測定方法＞

10 架橋重合体粒子を目開き105～710μmのふるいで粒度調整し、
目開き105μmのふるいを通過せず、目開き710μmのふるいを通過した架橋重合体粒子を採取した後、フーリエ変換赤外線吸光光度計
(例えば、島津製作所製“FTIR-8200PC”等)により架橋重合体表面の10×10×10μmの領域のカルボニル基及び/又はアミノ基の吸光度を測定する。
15

同様にして、同一粒子内の異なる領域を100箇所測定し、測定値の標準偏差(S)を求める。なお、標準偏差(S)は下式(16)より求められる。

$$20 \quad (S) = \left((100 \sum p^2 - (\sum p)^2) / 100 (100-1) \right)^{1/2} \quad (16)$$

なお、式中pは赤外線吸光光度計により測定された吸光度である。

上記①～③のうち、少なくとも2つを満足する場合には、吸水剤の保水量(x1)、荷重下吸収量(x2)及び荷重下通液性(Y)が共に大きくなる傾向があり、吸水剤の吸収性能に優れるようになりやすい。
25

一方、上記①～③のうち、1つしか満足しない場合は、吸水剤の保水

量 (x 1) 、荷重下吸収量 (x 2) 及び荷重下通液性 (Y) のうち、いずれかが低下する傾向にあり好ましくない。

より具体的には、①を満たさない場合には保水量 (x 1) 及び荷重下吸収量 (x 2) が低下やすい傾向にあり、②を満たさない場合には荷重下吸収量 (x 2) 又は荷重下通液性 (Y) が低下しやすい傾向にあり、また③を満たさない場合には保水量 (x 1) 、荷重下吸収量 (x 2) 又は荷重下通液性 (Y) のいずれかが低下しやすい傾向にある。

本発明の第一発明又は第二発明の吸水剤は、従来公知の方法を応用して製造することもできるが、以下の第三発明の製造方法によるのが好ましい。

次に第三発明について説明する。

水溶性ビニルモノマー (a 1) 、加水分解により (a 1) となるビニルモノマー (a 2) 及び内部架橋剤 (b 1) は、上記のものが使用でき、好ましい範囲も同じである。

本発明の第三発明は、前記の工程①～③のうち少なくとも 2 つの工程を含む吸水剤 (上記架橋重合体を含む) の製造法である。

前記工程①～③について順に説明する。

工程①は、以下の (i) ～ (i i i) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの条件を含む方法による重合工程に関する。

(i) ビニルモノマー (a 1) 、 (a 2) 、 (a 3) 及び内部架橋剤 (b 1) の重合濃度は、 (a 1) 、 (a 2) 、 (a 3) 、架橋剤 (b 1) 及び反応溶媒の合計質量に基づいて、 $1 \times 10^{-4} \sim 20$ 質量 % が好ましく、さらに好ましくは 1 ～ 18 質量 % 、特に好ましくは 5 ～ 15 質量 % である。すなわち、この濃度の上限は (a 1) 、 (a 2) 、 (a 3) 、 (b 1) 及び反応溶媒の合計質量に基づいて、 20 質量 % が好ましく、さらに好ましくは 18 質量 % 、特に好ましくは 15 質量 % であ

り、同様に下限は 1×10^{-4} 質量% が好ましく、さらに好ましくは 1 質量%、特に好ましくは 5 質量% である。この範囲内であると、荷重下 吸収量 (x 2) 及び保水量 (x 1) がさらに良好になりやすい。

(i i) 重合温度は、重合温度 (T \pm 5) °C の範囲内であって、T が 5 0 ~ 6 0 であることが好ましく、さらに好ましくは重合温度 (T \pm 4) °C の範囲内であって T が 0 ~ 6 0 であること、特に好ましくは重合 温度 (T \pm 3) °C の範囲内であって T が 0 ~ 6 0 であること、最も好ま しくは重合温度 (T \pm 2) °C の範囲内であって、T が 0 ~ 6 0 であるこ とである。この範囲内であると、荷重下吸収量 (x 2)、保水量 (x 10 1) 及び荷重下通液性 (Y) がさらに良好になりやすい。

ここで、“重合温度 (T \pm 5) °C の範囲内であって、T が 0 ~ 6 0 で ある”とは、まず目標とする重合温度 T を 0 ~ 6 0 °C の範囲のいずれか 1 点の特定の温度に定め、T を特定の温度に決定したら、重合は、前記 特定温度の \pm 5 °C の範囲内で行うことが好ましいと言うことを意味す 15 る。重合温度を特定した温度 T からあまり大きく変化させないようにコ ントロールしながら重合することが好ましいことを意味している。

(i i i) 元素記号として、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Os、Ir、Pt 及び Au からなる群より選 20 ばれる少なくとも 1 種の金属元素 (c 1) のうち、前述したものと同じ ものが好ましい。

錯体 (c) の配位子 (c 2) としては、陰イオン又は中性分子である 配位子であれば特に限定はないが、例えば [1] ヒドリド (水素アニオ ン) 及びハロゲンアニオン (フッ素アニオン、塩素アニオン及び臭素ア 25 ニオン等)、[2] 窒素、酸素、燐及び硫黄からなる群より選ばれる少 なくとも 1 種の元素を有する化合物及び [3] 共役化合物等が使用でき る。

[2] 窒素、酸素、燐及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を有する化合物としては、(1) 燐数1～4又はそれ以上、炭素数3～42又はそれ以上の第3級ホスフィン化合物、(2) アンモニア又は窒素数1～4又はそれ以上、炭素数1～44又はそれ以上のアミン、(3) カルボニル基数1～3又はそれ以上、炭素数3～40又はそれ以上のカルボニル基含有化合物(カルボン酸を除く)、(4) カルボキシル基数1～4又はそれ以上、炭素数2～20又はそれ以上のカルボン酸、(5) オキシムからなる基(>C=N-OH)の数1～4又はそれ以上、炭素数2～20又はそれ以上のオキシム、(6) 水酸基数1～4又はそれ以上、炭素数6～30又はそれ以上のフェノール、(7) エーテル結合(-O-)の数1～8又はそれ以上、炭素数4～30又はそれ以上のエーテル、(8) 硫黄原子数1～4又はそれ以上、炭素数2～40又はそれ以上の硫黄化合物、(9) アミドからなる基の数1～3又はそれ以上、炭素数3～54又はそれ以上のアミド、(10) N-オキシドを含む基(-N-O)の数1～3又はそれ以上、炭素数6～20又はそれ以上のN-オキシド及び(11) その他等が用いられる。

(1) 燐数1～4又はそれ以上、炭素数3～42又はそれ以上の第3級ホスフィン化合物としては、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン(以下PPh₃と略す。)、オルト-フェニレンビス(ジフェニルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(ジメチルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(ジエチルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(エチルフェニルホスフィン)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン(以下dpp_eと略す。)、1,2-ビス(ジエチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(エチルフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジフェニル

ホスフィノ) メタン (以下 d p p m と略す。) 、 1, 2-ビス (ジメチルホスフィノ) メタン、 1, 2-ビス (ジエチルホスフィノ) メタン、 1, 2-ビス (エチルフェニルホスフィノ) メタン、 トリス (ジフェニルホスフィノエチル) ホスフィン、 トリス (ジエチルホスフィノエチル) ホスフィン、 トリス (ジメチルルホスフィノエチル) ホスフィン及びトリス (エチルフェニルホスフィノエチル) ホスフィン等が挙げられる。

(2) アンモニア又は窒素数 1 ~ 4 又はそれ以上、 炭素数 1 ~ 4 4 又はそれ以上のアミンとしては、 (2-1) 窒素数 1 のアミン、 (2-2) 窒素数 2 のアミン及び (2-3) 窒素数 3 以上のアミン等が用いられる。

(2-1) 窒素数 1 のアミンとしては、 例えば、 ピリジン (以下 p y と略す。) 、 ジエチルアミン、 サリチルアミン、 アミノエタンセレノール、 2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、 2-ジエチルアミノエタノール、 ビス (2-アミノエチル) アミド、 エタノールアミン、 2-アミノエタノール、 β -アラニン、 2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、 3-サリチリデンアミノ-1-プロパノール、 2-ピロリドン、 8-キノリノール、 サリチルアルジミン及び α -ピコリン等が挙げられる。

(2-2) 窒素数 2 のアミンとしては、 例えば、 エチレンジアミン (以下 e n と略す。) 、 プロブレンジアミン、 トリメチレンジアミン、 1, 2-シクロヘキサンジアミン、 N, N-ジエチルエチレンジアミン、 N, N-ジメチルエチレンジアミン、 サリチリデンエチレンジアミン、 N-エチルサリチルアルジアミン、 ビス (ベンゾイルアセトン) エチレンジアミン、 1, 2-ジアミノ-1, 1'-ジメチルエタン、 2, 2'-ビピリジン (以下 b p y と略す。) 、 2, 2'-ビピリジン-3-イソ、 2, 2'-ビピリジン-N, N'-ジオキシド、 ジシアンジアミジ

ン、(アミノイミノメチル)尿素、[(2-アミノエチル)アミノ] -1-プロパノール、2-[(3-アミノプロピル)アミノ]エタノール、N-2[2-(ジエチルアミノ)エチル]-3-アミノ-1-プロパノール、トリス[2-(メチルアミノ)エチル]アミン、イミダゾール、N, N'-ジサチリデントリメチレンジアミン、4, 6, 6, -トリメチル-3, 7-ジアザノナ-3-エン-1, 9-ジオール、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン及び1, 8-ナフチリジン等が挙げられる。

(2-3) 窒素数3以上のアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペニタミン、N, N'-ビス(2-アミノベンジリデン)エチレンジアミン、トリス[2-(メチルアミノ)エチル]アミン、ジアミノピリジン、1, 3-ビス[ビス(2-ピリジルエチル)アミノメチル]ベンゼン、4-ジメチルアミノ-2, 3-ジメチル-1-フェニル-5-ピラゾラン、ビグアニド、イミドジカルボンイミドジアミド、ビウレット、カルバモイルグアニン、フタロシアニン、N, N, N', N'-テトラキス(2-アミノエチル)エチレンジアミン、1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリス(2-ベンズイミダソリルメチル)アミン、テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン、2, 2', 2''-テルピリジン、1, 4, 7, 10-テトラアザデカン、1, 4, 8, 11-テトラアザウンデカン、1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、エチレンビス(ビグアニド)、テトラフェニルポルフィリン、トリス(2-ピリジルメチル)アミン及びビスチジン等が挙げられる。

(3) カルボニル基数1~3又はそれ以上、炭素数3~40又はそれ以上のカルボニル基含有化合物(カルボン酸を除く)としては、アセト酢

酸エチル、アセチルアセトン（以下 a c a c と略す。）、2, 4-ペンタンジオン、ビス（アセチルアセトン）、3-メチルペンタン-2, 4-ジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、3-フェニルペンタン-2, 4-ジオン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、5 1-フェニル-1, 3, 5-ヘキサントリオン、5, 5'-(1, 2-エタンジイルジニトリロ)ビス(1-フェニル-1, 3-ヘキサンジオン)、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンジル、ジベンゾイルメタン、アスパラギンベンゾイルアセトン、テノイルトリフルオロアセトン、4, 4'-(1, 2-エタンジイルジニトリロ)ビス(2-ペンタノン)、ジピバロイルメタン等が挙げられる。

(4)カルボキシル基数1～4又はそれ以上、炭素数2～20又はそれ以上のカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、サリチル酸、フタル酸、ニコチン酸、ピコリン酸、アスパラギン酸、ベンゾイルピルビン酸、エチレンジアミン二酢酸、ニトリロ三酢酸、N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸、トランス-1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、トランス-1, 2-(シクロヘキサンジニトリロ)四酢酸、(1, 2-エタンジイルジニトリロ)四酢酸、エチレンジアミン四プロピオン酸、グリシン、N-メチルグリシン、グリシルグリシン、グリシルグリシルグリシルグリシン、サリチリデングリシン、イミノ二酸、メチルイミノ二酢酸、N, N-ジエチルジセレノカルバミン酸、メチオニン、プロリン、サルコシン及びキサントゲン酸等が挙げられる。

(5)オキシムからなる基(>C=N-OH)の数1～4又はそれ以上、炭素数2～20又はそれ以上のオキシムとしては、例えば、ジメチルグリオキシム、3-(2-アミノエチルイミノ)-2-ブタノンオキ

シム、ベンジルメチルグリオキシム、2, 6-ジアセチルピリジンジオキシム、2-ピリジルアルドキシム、3-フェニルイミノ-2-ブタノンオキシム、サリチルアルデヒドオキシム等が挙げられる。

(6) 水酸基数1～4又はそれ以上、炭素数6～30又はそれ以上のフ5 ェノールとしては、例えば、カテコール、1, 2-ベンゼンジオール、1, 3-ビス[ビス(2-ピリジルエチル)アミノメチル]フェノール、2, 6-ビス[ビス(2-ピリジルエチル)アミノメチル]-4-フェノール及び1-ニトロソ-2-ナフトール等が挙げられる。

(7) エーテル結合(-O-)の数1～8又はそれ以上、炭素数4～310 0又はそれ以上のエーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 4, 7, 10-テトラオキサシクロテトラデカン、1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサシクロペンタデカン、1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキシシクロオクタデカン、4, 7, 13, 16-テトラオキサー1, 10-ジア15 ザシクロオクタデカン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー1, 10-ジアザビシクロ[8, 5, 5]イコサン、2, 3-ベンゾ-1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサシクロペンタデ-2-セン、4, 7, 13, 16, 21-ペンタオキサー1, 10-ジアザビシクロ[8, 5, 5]トリコサン、モネンシン及びニゲリジン等が挙げられる。

(8) 硫黄原子数1～4又はそれ以上、炭素数2～40又はそれ以上の硫黄化合物としては、例えば、ジエチルジチオカルバミン酸、エチルチオグリコール酸、エチレンビスチオグリコール酸、エチレンチオ尿素、フェニルジチオ酢酸、ジチオ安息香酸、1, 2-アミノエタンチオール、ジフェニルチオカルバゾン、ジメチルスルホキシド、2, 4-ペン25 タンジチオン、2, 2, 7, 7-テトラメチル-3, 6-ジチアオクタン、2-イミダゾリジンチオン、ジメチルジチオカルバミン酸、チオ尿

素、システイン、マレオニトリルジチオール及び1, 4, 8, 11-テトラチアウンデカン等が挙げられる。

(9) アミドからなる基の数1～3又はそれ以上、炭素数3～54又はそれ以上のアミドとしては、例えば、ジアゾアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジフェニルホスフィン酸アミド、アミノエチルアミド、オキサミド、バリノマイシン、フタルイミド、スクシニイミド及びバリノマイシン等が挙げられる。

(10) N-オキシドを含む基(-N-O)の数1～3又はそれ以上、炭素数6～20又はそれ以上のN-オキシドとしては、例えば、 α -ピコリン-N-オキシド、 γ -ピコリン-N-オキシド及びピリジン-N-オキシド等が挙げられる。

(11) その他としては、例えば、窒素分子、水、一酸化炭素、尿素、サリチルアルデヒド、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン酸水素等が挙げられる。

[3] 共役化合物としては、不飽和基数2～10又はそれ以上、炭素数4～14又はそれ以上の共役化合物等が用いられ、例えば、1, 5-シクロオクタンジエン(以下codと略す。)、1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエン、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、トロポロン及び1, 10-フェナントロリン等が挙げられる。

これらの配位子のうち、重合性の観点から、ハロゲン(弗素、塩素、臭素、沃素)アニオン及び燐元素含有化合物が好ましく、さらに好ましくは塩素陰イオン、臭素陰イオン、沃素陰イオン及び第3級ホスフィン化合物、特に好ましくは塩素陰イオン、臭素陰イオン及び第3級ホスフィン化合物、最も好ましくは塩素陰イオン及び第3級ホスフィン化合物

である。

配位子（c 2）配位の形態は、特に限定なく、単座配位（配位子として例えばトリフェニルホスフィン）、2 座配位（配位子として例えばエチレンジアミン）、3～6 座である多座配位（配位子として例えばテル

5 ピリジン）及びこれらの組合せの何れでもよい。

また、（c）としては、電荷を持たない非電解質型錯体、陽電荷をもつ錯陽イオン及び陰電荷をもつ錯陰イオン等のいずれであってもよい。

錯体（c）として好ましい具体例としては、例えば、下記のもの等が挙げられる。

10 (1) 金属元素（c 1）が周期表 1 1 族金属元素の場合、

$[\text{Cu}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)]$ 、 $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{cod})_2]$ 、 $[\text{Ag}(\text{py})_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{Cl}$ 、 $[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ 、 $[\text{AuCl}_3(\text{PPh}_3)]$ 、 $[\text{Au}(\text{dppe})]\text{Cl}$ 等。

(2) 金属元素（c 1）が周期表 4 周期の 8～10 族金属元素の場合、

15 $[\text{FeCl}_2(\text{bpy})_2]$ 、 $[\text{FeCl}_2(\text{bpy})_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{FeCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{FeCl}(\text{H})(\text{dppe})_2]$ 、 $[\text{FeCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $[\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ 、 $[\text{CoCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $[\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{CoCl}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{CoCl}_3(\text{py})_3]$ 、 $[\text{Co}(\text{cod})_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{Co}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{Ni}(\text{acac})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ 、 $[\text{NiBr}(\text{CH}_3)[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2]$ 、 $[\text{NiBr}(\text{NH}_3)_3]$ 、 $[\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{cod})]$ 、 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{cod})]\text{Cl}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)]$ 、 $[\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{acac})_2]$ 、 $[\text{NiCl}_2(\text{bpy})]$ 、 $[\text{NiCl}_2(\text{cod})]$ 、 $[\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})]$ 、 $[\text{NiCl}_2(\text{en})]$ 、 $[\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)]$ 、 $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)]$ 、 $[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ 、 $[\text{Ni}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$ 、 $[\text{Ni}(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_3]$ 等。

(3) 金属元素（c 1）が周期表 5 周期の 8～10 族金属元素の場合、

25 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cod})_2]$ 、 $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{RhCl}_3(\text{py})_3]$ 、 $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{bp}$

y)₂]、[RuCl₂(bpy)₂]Cl、[RuCl(H)(CO)(PPh₃)₃]、[RuCl(H)(dppe)₂]、[RuCl₃(NO)(PPh₃)₂]、[RuCl₂(PPh₃)₃]、[RuCl₂(PPh₃)₄]、[Ru(CN)₂(bpy)₂]、[Ru(CO)₂(PPh₃)₃]、[Ru(H)₂(N₂)(PPh₃)₃]、[Pd(acac)Cl(PPh₃)₃]、[PdBr(CH₃)[P(C₂H₅)₃]₂]、[PdBr(NH₃)₃]、[Pd(CH₃)Cl(cod)]、[Pd(d(C₂H₅)(cod)]Cl、[Pd(CH₃)(PPh₃)]、[Pd₂Cl₂(acac)₂]、[PdCl₂(bpy)]、[PdCl₂(cod)]、[Pd₂Cl₂(dppm)]、[PdCl₂(en)]、[PdCl₂(NH₃)(PPh₃)]、[PdCl₂(PPh₃)]、[Pd₂Cl₄(PPh₃)₂]、[Pd(PPh₃)₄]、[Pd(py)₄]Cl₂、[Pd(SO₃)(H₂O)₃]、[Pd(SO₃)(NH₃)₃]等。

(4) 金属元素(c 1)が周期表6周期の8～10族金属元素の場合、
 10 [OsCl₂(bpy)₂]、[OsCl₂(bpy)₂]Cl、[OsCl(H)(CO)(PPh₃)₃]、[OsCl(H)(dppe)₂]、[OsCl₃(NO)(PPh₃)₂]、[OsCl₂(PPh₃)₃]、[OsCl₂(PPh₃)₄]、[Os(CN)₂(bpy)₂]、[Os(CO)₂(PPh₃)₃]、[Os(H)₂(N₂)(PPh₃)₃]、[Ir₂Cl₂(cod)]₂、[IrCl(CO)(PPh₃)₂]、[IrCl(PPh₃)₃]、[IrCl(O₂)(PPh₃)₃]、[IrCl₃(py)₃]、[Ir(cod)₂]Cl、[Ir(H)(CO)(PPh₃)₃]、[Pt(acac)Cl(PPh₃)]、[PtBr(CH₃)[P(C₂H₅)₃]₂]、[PtBr(NH₃)₃]、[Pt(CH₃)Cl(cod)]、[Pt(C₂H₅)(cod)]Cl、[Pt(CH₃)(PPh₃)]、[Pt₂Cl₂(acac)₂]、[PtCl₂(bpy)]、[PtCl₂(cod)]、[Pt₂Cl₂(dppm)]、[PtCl₂(en)]、[PtCl₂(NH₃)(PPh₃)]、[PtCl₂(PPh₃)]、[Pt₂Cl₄(PPh₃)₂]、[Pt(PPh₃)₄]、[Pt(py)₄]Cl₂、[Pt(SO₃)(H₂O)₃]、[Pt(SO₃)(NH₃)₃]等。

20 これらのうち、(3) 金属元素(c 1)が周期表5周期の8～10族金属元素の場合が好ましい。

錯体(c)は、さらに重合性及び操作性の観点から、水又は水溶性有機溶媒に溶解する錯化合物([RhCl(PPh₃)₃]、[RuCl₂(PPh₃)₃]、[RuCl₂(PPh₃)₄]、[Pd(acac)Cl(PPh₃)]、[Pd₂Cl₂(acac)₂]、[PdCl₂(PPh₃)]及び[Pd₂Cl₄(PPh₃)₂]等)が好ましい。

水溶性有機溶媒としては、後述する(c)を合成する際に用いられる

有機溶媒と同じもの等が使用できる。

これらの錯体 (c) は、公知の方法により製造することができ、例えば、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 57 (1973) ; J. Chem. Educ., 50, 343 (1973) ; Accs. Chem. Research, 3, 105 (1970) ; Chem. Rev., 73, 487 (1973) ; Interscience-Wiley (1968) ; Chem. Soc. Rev., 4, 27 (1975) ; 基礎無機化学 (F. A. コットン、G. ウリルキンソン共著、培風館) ; 及び無機化合物・錯体辞典 (中原勝よし、講談社) 等に記載されている方法等が適用できる。

より簡単な方法としては、例えば、金属元素 (c 1) の塩 (例えば金属のハロゲン化物等) 及び配位子 (c 2) を室温で混合することによって得られる。また、別の中間の錯化合物を形成した後目的の錯化合物を作る場合もある。金属元素 (c 1) の塩及び配位子 (c 2) はそのまま 15 で又は水溶液／溶剤溶液に溶解した後混合してもよいし、水溶液／溶剤溶液中で混合してもよい。必要であれば 30 ~ 200 °C に加熱してもよい。取り除くべき物質が生成する場合には減圧下で除去してもよい。生成した錯体 (c) はそのまま又は結晶として取り出し、精製して使用してもよい。ここで用いられる溶剤としては例えば、アルコール (メタノール、エタノール等) 、ケトン (アセトン、メチルエチルケトン等) 、アミド (N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等) 、スルホキシド (ジメチルスルホキシド等) 、及びこれらの 2 種以上の混合物等が使用できる。

錯体 (c) を使用する場合、(c) の使用量は、ビニルモノマー (a 1) 、(a 2) 、(a 3) 及び内部架橋剤 (b 1) の合計質量に基づいて、0.005 ppm ~ 2 質量% (5×10^{-9} ~ 2 質量%) が好まし

く、さらに好ましくは0.01 ppm～1質量%（ $10^{-8} \sim 1$ 質量%）、特に好ましくは0.02 ppm～0.6質量%（ $2 \times 10^{-8} \sim 0.6$ 質量%）、さらに特に好ましくは0.03 ppm～0.2質量%（ $3 \times 10^{-8} \sim 0.2$ 質量%）、最も好ましくは0.05 ppm～0.1質量%（ $5 \times 10^{-8} \sim 0.1$ 質量%）である。すなわち、
(c) の使用量の上限は、2質量%が好ましく、さらに好ましくは1質量%、特に好ましくは0.6質量%、さらに特に好ましくは0.2質量%、最も好ましくは0.1質量%であり、同様に下限は、0.005 ppmが好ましく、さらに好ましくは0.01 ppm、特に好ましくは
0.02 ppm、さらに特に好ましくは0.03 ppm、最も好ましくは0.05 ppmである。この範囲であると、吸収性物品としての性能がさらに良くなると共に、該ビニルモノマー等の重合速度及び重合率がさらに向上し、生産性がさらに良好となりやすい。

第三発明の工程②において、水不溶性球状単粒子（d）の平均粒子
15 径、比表面積、材質及び10質量%水溶液におけるpHは、上記第二発明の②の場合と同じであり、好ましい範囲も同じである。

水不溶球状単粒子（d）の使用量は、架橋重合体の質量に基づいて、
0.1～1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.2～0.8質量%、特に好ましくは0.4～0.6質量%である。すなわち、(d)
20 の使用量の上限は、1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.8質量%、特に好ましくは0.6質量%であり、同様に下限は0.1質量%が好ましく、さらに好ましくは0.2質量%、特に好ましくは0.4質量%である。この下限以上であると、荷重下における通液性がさらに良好となる傾向にあり、また、この上限未満であると、荷重下における通液性がさらに良好となると同時に、吸水剤の機械強度がさらに強くなる傾向がある。

水不溶性球状単粒子（d）は、架橋重合体の重合前後のいずれの段階に配合されてもよい。

（i）重合前に配合する場合は、ビニルモノマー（a1）、（a2）、
（a3）、架橋剤（b）及び／又は反応溶媒に添加して重合させ、架橋
5 重合体に（d）が分散配合された混合物となる。

（ii）重合後に水不溶性球状単粒子（d）を配合する場合、（ii-1）重合後の含水状態の吸水剤に（d）を添加して混合処理し混合物とする。この場合、含水状態で水不溶性球状単粒子（d）が配合されるため、その後、含水状態の架橋重合体を乾燥する際に、水不溶性球状単粒
10 子（d）の一部が架橋重合体内部に入り込むため、ゲル通液速度がさらに向上する。

また、（ii-2）含水状態の架橋重合体を乾燥後、水不溶性球状単粒子（d）を配合してもよく、この場合、（d）は物理吸着して架橋重合体の粒子表面を覆うか、単なる両者の混合物として架橋重合体と球状単粒子が離れて混在することとなる。この場合、架橋重合体同士が水を介して凝集する現象を防ぐばかりか、水不溶分・水難溶分を含む被吸液において、これらが架橋重合体表面を被覆し性能低下を起こす現象を防止する効果がある。これは、フィルターを用いろ過する際、目詰まり防止のため、ろ過助剤を使用する原理と同様と考える。

20 （i）、（ii-1）及び（ii-2）の方法を併用してもよい。これらの方法のうち、（ii-2）が好ましい。

水不溶性球状単粒子（d）は粉末、スラリー、分散液及び乳化液のいずれの形態にしても添加可能である。これらのうち、水不溶性球状単粒子（d）が単粒子の状態、すなわち非凝集の状態で架橋重合体に混合するのが好ましく、特に水分散液又は乳化液として混合するのが好ましい。

含水状態の架橋重合体に水不溶性球状単粒子（d）を配合し、均一混合させるための混合装置としては、従来から公知の装置を使用することができる。

公知の装置としては、例えば、双腕型ニーダー、インターナルミキサー（バンバリーミキサー）、セルフクリーニング型ミキサー、ギアコンパウンダー、スクリュー型押し出し機、スクリュー型ニーダー、ミンチ機などが挙げられる。これらは複数個を組み合わせて使用することもできる。

第三発明の工程③において、吸光度の標準偏差及びこの測定方法は、
10 前述した第二発明の②の場合と同じであり好ましい範囲も同じである。

架橋重合体を表面架橋剤（b 2）で表面架橋する方法としては、従来公知の方法、例えば、表面架橋剤（b 2）と溶媒とからなる溶液を架橋重合体と混合し、加熱反応させる方法等が適用できる。

架橋重合体を表面架橋剤（d 2）で表面架橋する際、エステル結合又
15 はアミド結合を形成させ、該結合に由来するカルボニル基又はアミノ基の赤外吸収分析の得られた架橋重合体粒子一粒の標準偏差（S）を15以下にする方法としては、例えば（i）表面架橋剤（b 2）を架橋重合体粒子の表面に連続噴霧する方法、（i i）表面架橋剤（b 2）からなる溶液、乳化液又は分散液を架橋重合体粒子の表面に連続噴霧する方法、
20 （i i i）架橋重合体粒子を流動層で流動させ、表面架橋剤（b 2）又はこの溶液、乳化液若しくは分散液を添加する方法等がある。

溶媒としては、水及び有機溶媒等が使用できる。

水を使用する場合、水の使用量は、架橋重合体の質量に基づいて、
1
～10質量%が好ましく、さらに好ましくは2～7質量%である。すな
25 わち、水の使用量の上限は、10質量%が好ましく、さらに好ましくは7質量%であり、同様に下限は1質量%が好ましく、さらに好ましくは

2質量%である。この範囲であると、表面架橋剤（b 2）の架橋重合体粒子の内部への浸透が充分となりやすく、荷重下吸収量（x 2）がさらに良好となりやすい。

有機溶媒としては、従来公知の親水性溶媒が使用可能であり、表面架橋剤（b 2）の架橋重合体粒子の内部への浸透度合い、（b 2）の反応性等を考慮し、適宜選択することができる。親水性溶媒としては、炭素数1～6のアルコール及び炭素数3～6のケトン等が使用できる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジエチレングリコール及びエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等が挙げられる。これらのうち、アルコールが好ましく、さらに好ましくはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及びジエチレングリコール、特に好ましくはメタノール及びジエチレングリコールである。

このような溶媒は単独で使用してもよいし、又は2種以上を併用してもよい。また、水及び有機溶媒を併用してもよい。

溶媒の使用量は、溶媒の種類により種々変化させることができるが、架橋重合体の質量に基づいて、1～10質量%が好ましい。また、水に対する有機溶媒の使用比率（有機溶媒：水）についても水と有機溶媒の合計質量に基づいて、任意に変化させることができ、例えば、9：1が好ましく、さらに好ましくは7：3、特に好ましくは5：5であり、最も好ましくは3：7である。この範囲であると、表面架橋剤（b 2）の架橋重合体粒子の内部への浸透が最適となりやすく、保水量と低下させることなく、荷重下における吸収量がさらに良好となりやすい。

表面架橋反応の反応温度は、80～200℃が好ましく、さらに好ましくは、100～160℃である。なお、反応温度の上限は、200℃

が好ましく、さらに好ましくは160℃であり、同様に下限は80℃が好ましく、さらに好ましくは100℃である。この範囲であると、効率的に架橋反応が行われやすく、保水量(x1)の低下が少なく、荷重下吸収量(x2)がさらに良好となりやすい。

5 また、反応時間は、反応温度により変化させることができるが、好ましくは3～60分、さらに好ましくは5～50分、特に好ましくは10～40分である。なお、反応時間の上限は、60分が好ましく、さらに好ましくは50分、特に好ましくは40分であり、同様に下限は3分が好ましく、さらに好ましくは5分、特に好ましくは10分である。この10範囲であると、効率的に架橋反応が行われやすい。

この様に表面架橋して得られた架橋重合体粒子に更に追加の表面架橋を施すことも可能である。

追加の表面架橋には、上記の表面架橋に用いたものと同種又は異種の表面架橋剤が使用できる。

15 架橋重合体の重合形態としては、従来から知られている方法等が使用でき、例えば開始剤を使用した溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法、薄膜重合法及び噴霧重合法等が適用できる。

重合制御の方法としては、断熱重合法、温度制御重合法及び等温重合法等が適用できる。

20 重合方法として懸濁重合法又は逆相懸濁重合法を適用する場合、必要に応じて、従来公知の分散剤、保護コロイド、界面活性剤又はこれらの2種以上の混合物の存在下に重合を行う。また、逆相懸濁重合法の場合、従来から公知のシクロヘキサン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、トルエン、キシレン等の溶媒を使用して重合を行う。

25 重合方法のうち、好ましくは重合開始剤を使用した溶液重合法であり、有機溶媒等を使用する必要がなく生産コスト面で有利なことから、

特に好ましくは水溶液重合法である。

重合開始剤としては特に限定はなく従来公知のものが使用でき、例えば、(i) アゾ系開始剤、(ii) 過酸化物系開始剤、(iii) レドックス系開始剤及び(iv) 有機ハロゲン化合物開始剤等が使用できる。
5

(i) アゾ系開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド並びに2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド等が挙げられる。
10

(ii) 過酸化物系開始剤としては、無機過酸化物〔例えば、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等〕、有機過酸化物〔例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-
15 t-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド及びジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート等〕等が挙げられる。

(iii) レドックス系開始剤としては、例えば、アルカリ金属の亜硫酸塩若しくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、塩化第2鉄、硫酸第2鉄及び/又はアスコルビン酸等の還元剤と、アルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素及び/又は有機過酸化物等の酸化剤との組合せよりなるもの等が挙げられる。
20

(iv) 有機ハロゲン化合物開始剤としては、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキルフェニルケトン、ハロゲン化アルキルカルボン酸及びハロゲン化アルキルカルボン酸アルキルエステルからなる群から選ばれるハロゲン数1~10又はそれ以上、炭素数
25

1～15又はそれ以上の有機ハロゲン化合物等が用いられ、例えば、テトラクロロメタン、トリクロロプロモメタン、トリクロロヨードメタン、ジクロロメチルフェニルケトン、1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸及びアルキル基の炭素数1～8の1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸アルキルエステル(例えば1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸メチル、1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸エチル、1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸オクチル及び1-ブロモ-1-メチルエチルカルボン酸ラウリル)等が挙げられる。

10 これらのうち、(i) アゾ系開始剤、(ii) 過酸化物開始剤及び(iii) レドックス系開始剤が好ましく、さらに好ましくは(i) アゾ系開始剤及び(ii) 過酸化物開始剤と(iii) レドックス系開始剤との併用することである。

重合開始剤の使用量は、ビニルモノマー(a1)、(a2)、(a3)及び内部架橋剤(b1)の合計質量に基づいて、0.005～0.5質量%が好ましく、さらに好ましくは0.007～0.4質量%であり、特に好ましくは0.009～0.3質量%である。すなわち、重合開始剤の使用量の上限は、0.5質量%が好ましく、さらに好ましくは0.4質量%、特に好ましくは0.3質量%であり、同様に下限は0.005質量%が好ましく、さらに好ましくは0.007質量%、特に好ましくは0.009質量%である。

架橋重合体は、架橋重合体を重合した後に乾燥することができる。

乾燥する場合、乾燥後の水分は、架橋重合体の質量に基づいて、0～20質量%が好ましく、さらに好ましくは0～10質量%、特に好ましくは0～5質量%、最も好ましくは0～2質量%である。この範囲であると、乾燥後のハンドリング性(吸水剤粒子の粉体流動性等)がさら

に良好となりやすい。

なお、水分は、赤外水分測定器（（株）K E T T 社製“J E 4 0 0”： 120 ± 5 °C、30分、加熱前の雰囲気湿度 50 ± 10 % R H、ランプ仕様100 V、40 W）により加熱したときの加熱前後の架橋重合体の質量減量から求められる。

乾燥する方法は、80～230 °Cの温度の熱風で乾燥する方法、100～230 °Cに加熱されたドラムドライヤー等の使用による薄膜乾燥法、（加熱）減圧乾燥法、凍結乾燥法及び赤外線による乾燥法等の通常の方法でよい。

10 さらに乾燥後の架橋重合体は粉碎することができる。

粉碎する場合、粉碎後の架橋重合体の質量平均粒径は、100～800 μ mが好ましく、さらに好ましくは200～500 μ m、特に好ましくは300～400 μ mである。すなわち、質量平均粒径の上限は、800 μ mが好ましく、さらに好ましくは500 μ m、特に好ましくは400 μ mであり、同様に下限は100 μ m好ましく、さらに好ましくは200 μ m、特に好ましくは300 μ mである。この範囲であると、粉碎後のハンドリング性（吸水剤粒子の粉体流動性等）がさらに良好となりやすい。

20 質量平均粒径は、架橋重合体の各粒度分布を、横軸が粒径、縦軸が質量基準の含有量として、対数確率紙にプロットし、全体の質量の50質量%を占める粒径を求める方法による。

粒度分布は、内径150 mm、深さ45 mmの710 μ m、500 μ m、300 μ m、149 μ m、106 μ mの目開きのふるいを、目開きの狭いふるいを下にして重ね、一番上の最も目開きの広い710 μ mのふるいの上に、測定試料50 gを入れ、ふるい振動機にて10分間ふるい、各ふるいの上に残った測定試料の質量を測定し、最初の測定試料の

質量に基づく各ふるいの上に残った測定試料の質量%を求ることによって測定される。

微粒子の含有量は少ない方が吸収性能がよく、全粒子に占める 100 μm 以下の粒子の含有量が 3 質量%以下が好ましく、さらに好ましくは 5 全粒子に占める 150 μm 以下の粒子の含有量が 3 質量%以下である。

微粒子の含有量は、上記の質量平均粒径を求める際に作成するプロットを用いて求めることができる。

粉碎方法については、特に限定はなく、ハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、ロール式粉碎機、シェット気流式粉碎機など通常の装置が使用で 10 きる。

得られた粉碎物は、必要により篩別して粒度調整される。

架橋重合体粒子の形状については特に限定はなく、不定形破碎状、リン片状、パール状及び米粒状等が挙げられる。これらのうち、紙おむつ用途等での纖維状物とのからみが良く、纖維状物からの脱落の心配がな 15 いという観点から、不定形破碎状が好ましい。

本発明の吸水剤の含水率は、吸収性物品に適用する場合、作業性・風合い・耐湿性等の観点から、1～12 質量%が好ましく、さらに好ましくは 2～10 質量%、特に好ましくは 4～8 質量%である。すなわち、含水率の上限は、12 質量%が好ましく、さらに好ましくは 10 質 20 量%、特に好ましくは 8 質量%であり、同様に下限は 1 質量%が好ましく、さらに好ましくは 2 質量%、特に好ましくは 4 質量%である。この範囲であると、吸水剤粒子が衝撃により破壊されするのを防ぎ、作業性等がさらに良好となりやすい。

なお、含水率は、乾燥工程のみで決まるのではなく、表面架橋工程及び加水工程等で調整される。また、含水率は、前記の水分の測定方法と同様にして（120 ± 5 °C、30 分等）乾燥処理した後の重量減少率で 25

測定できる。

本発明の吸水剤は、必要により任意の段階（架橋重合体の重合前、重合中、重合後）において、添加物を添加することができる。

添加物としては、界面活性剤（アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤）、防腐剤、防かび剤、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、芳香剤、消臭剤及び有機質纖維状物等が使用でき、これらの1種又は2種以上を併用してもよい。

界面活性剤のうち、好ましいものとして例えば以下のものが挙げられる。

アニオン性界面活性剤としては、炭素数8～300のエーテルカルボン酸又はその塩、[ポリオキシエチレン（重合度=1～100）ラウリルエーテル酢酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度=1～100）ラウリルスルホハク酸2ナトリウム等]、炭素数8～300のアルキル（エーテル）硫酸エステル塩[ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度=1～100）ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度=1～100）ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレン（重合度=1～100）ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム]、炭素数8～24のアルキル（又はアルキルフェニル）スルホン酸塩[ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等]、炭素数8～300のアルキル（エーテル）リン酸エステル塩[ラウリルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度=1～100）ラウリルエーテルリン酸ナトリウム等]、炭素数8～24の脂肪酸塩[ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸トリエタノールアミン等]、アシル化アミノ酸塩[ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミ

ン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム、ラウロイルメチル- β -アラニンナトリウム等] 及びその他 [スルホコハク酸ポリオキシエチレン (重合度=1~100) ラウロイルエタノールアミド 5 2ナトリウム等] 等が挙げられる。

また、ノニオン性界面活性剤としては、例えば脂肪族アルコール (炭素数8~24) アルキレンオキサイド (炭素数2~8) 付加物 (重合度=1~100) [ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加 (重合度=20) 物、オレイルアルコールエチレンオキサイド付加 (重合度=10) 物、マッコーアルコールエチレンオキサイド付加 (重合度=35) 物等]、ポリオキシアルキレン (炭素数2~8、重合度=1~100) 高級脂肪酸 (炭素数8~24) エステル [モノステアリン酸ポリエチレングリコール (重合度=20)、ジステアリン酸ポリエチレングリコール (重合度=30) 等]、多価 (2価~10価またはそれ以上) アルコール脂肪酸 (炭素数8~24) エステル [モノステアリン酸グリセリン、モノステアリン酸エチレングリコール、ソルビタンラウリン酸 (モノノジ) エステル、ソルビタンパルミチン酸 (モノノジ) エステル、ソルビタンステアリン酸 (モノノジ) エステル、ソルビタンオレイン酸 (モノノジ) エステル、ソルビタンヤシ油 (モノノジ) エステル等]、20 ポリオキシアルキレン (炭素数2~8、重合度=1~100) 多価 (2価~10価またはそれ以上) アルコール高級脂肪酸 (炭素数8~24) エステル [ポリオキシエチレン (重合度=10) ソルビタンラウリン酸 (モノノジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度=20) ソルビタンパルミチン酸 (モノノジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度=15) ソルビタンステアリン酸 (モノノジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度=10) ソルビタンオレイン酸 (モノノジ) エステル、ポリ 25

リオキシエチレン（重合度=25）ラウリン酸（モノノジ）エステル、
ポリオキシエチレン（重合度=50）ステアリン酸（モノノジ）エステル、
ポリオキシエチレン（重合度=18）オレイン酸（モノノジ）エステル、
ソルビタン、ポリオキシエチレン（重合度=50）ジオレイン酸
5 メチルグルコシド等】、脂肪酸アルカノールアミド【1:1型ヤシ油脂
肪酸ジエタノールアミド、1:1型ラウリン酸ジエタノールアミド
等】、ポリオキシアルキレン（炭素数2~8、重合度=1~100）アルキル
（炭素数1~22）フェニルエーテル（ポリオキシエチレン（重
合度=20）ノニルフェニルエーテル等）、ポリオキシアルキレン（炭
素数2~8、重合度=1~100）アルキル（炭素数8~24）アミノ
10 エーテル、アルキル（炭素数8~24）ジアルキル（炭素数1~6）ア
ミンオキシド【ラウリルジメチルアミノオキシド等】、ポリジメチルシ
ロキサンポリオキシエチレン付加物及びポリオキエチレン・ポリオキシ
プロピレンブロックポリマー（重量平均分子量=150~10000）
15 等が挙げられる。尚、上記において“…（モノノジ）エステル”とは、
“…モノエステル”又は“…ジエステル”を意味する。

また、カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩【塩化
ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニ
ウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂
肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム等】及びアミン塩【ス
テアリン酸ジエチルアミノエチルアミド乳酸塩、ジラウリルアミン塩酸
塩、オレイルアミン乳酸塩等】等が挙げられる。

また、両性界面活性剤としては、ベタイン型両性界面活性剤【ヤシ油
脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチル
25 アミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒド
ロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベ

タイン、ラウロイルアミドエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルベタインヒドロキシプロピルリン酸ナトリウム等]、アミノ酸型両性界面活性剤 [β-ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等] 等が挙げられる。

5 防腐剤としては、例えば、サリチル酸、ソルビン酸、デヒドロ酢酸及びメチルナフトキノン等の保存料、並びにクロラミンB及びニトロフラゾン等の殺菌料等が挙げられる。

防かび剤としては、例えば、p-オキシ安息香酸ブチル等が挙げられる。

10 抗菌剤としては、例えば、塩化ベンザルコニウム塩及びグルコン酸クロルヘキシジン等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、トリエチレングリコールービス-[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；n-ブチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミノメチルメタクリレート等のアミン系酸化防止剤等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2-(4,6-ジフェ

ニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル) オキシ]-フェノール等のトリアジン系紫外線吸収剤；2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-エトキシ-2'-エチルオキサリック酸ビスアニリド等の蔥酸アニリド系紫外線吸収剤等が挙げられる。

着色剤としては、例えば、酸化チタン、フェライト等の無機顔料、アゾレーキ系、ベンジイミダゾロン系、フタロシアニン系等の有機顔料、ニグロシン系、アニリン系等の染料等が挙げられる。

芳香剤としては、例えば、じゃ香、アビエス油、テレピン油等の天然香料、メントール、シトラール、p-メチルアセトフェノン、フローラル等の合成香料等が挙げられる。

消臭剤としては、例えば、ゼオライト、シリカ、フラボノイド、シクロデキストリン等が挙げられる。

有機質纖維状物としては、例えば、天然纖維〔セルロース系のもの（木綿、オガクズ、ワラ等）及びその他、草炭、羊毛、ミクロフィブリル、バクテリアセルロース等〕、人造纖維（レーヨン、アセテート等のセルロース系等）、合成纖維（ポリアミド、ポリエステル、アクリル等）、パルプ〔クラフトパルプ、メカニカルパルプ（丸太からの碎木パルプ、アスプルンド法碎木パルプ等）、ケミカルパルプ（亜硫酸パルプ、ソーダパルプ、硫酸塩パルプ、硝酸パルプ、塩素パルプ等）、セミケミカルパルプ、再生パルプ（たとえばパルプを一旦製紙して作った紙の機械的破碎又は粉碎した物、及び故紙の機械的破碎または粉碎した物である再生故紙パルプ等）等〕等が挙げられる。

これらの添加物を添加する場合、その添加量は用途によって異なるが、吸水剤の質量に基づいて、 $10^{-6} \sim 20$ 質量%が好ましく、さらに好ましくは $10^{-5} \sim 10$ 質量%、特に好ましくは $10^{-4} \sim 5$ 質量%

である。すなわち、添加剤の添加量の上限は、20質量%が好ましく、さらに好ましくは10質量%、特に好ましくは5質量%であり、同様に下限は 10^{-6} 質量%が好ましく、さらに好ましくは 10^{-5} 質量%、特に好ましくは 10^{-4} である。この範囲であると、吸水剤の吸収性能を5低下させることなく、抗菌作用等を付与することができる。

本発明の吸水剤は、保水量(x1)、荷重下吸収量(x2)及び荷重下通液速度(Y)のバランスが格段に優れ、各種の吸収体に適用することにより、吸収性能に優れた吸収性物品が得られる。

吸収体に吸水剤を適用する方法としては、例えば吸水剤と纖維状物から構成されたものであり、例えば、(1)層状に配置されたパルプ等からなる纖維状物の層の間に吸水剤粒子を散粒する方法；(2)パルプ、熱融着性纖維等からなる纖維状物と吸水剤粒子を混合する方法；(3)二枚以上の吸水紙や不織布で、必要により纖維状物と共に吸水剤粒子をサンドイッチする等の方法等が挙げられる。

纖維状物としては、例えば、各種ラッパルプや綿状パルプ等、従来から吸収性物品に使用されている纖維状物〔原料(針葉樹、広葉樹等)、製造方法〔ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ(C T M P)等〕、漂白方法〕等については特に限定されない。また、纖維状物としては前記の有機質纖維状物の他に、必要により水に膨潤しない合成纖維も単独あるいは上記のラッパルプや綿状パルプ等と併用して使用できる。合成纖維としては、ポリオレフィン系纖維(例えば、ポリエチレン系纖維、ポリプロピレン系纖維等)、ポリエステル系纖維(例えば、ポリエチレンテレフタレート纖維等)、ポリオレフィン・ポリエステル複合纖維、ポリアミド系纖維、ポリアクリロニトリル系纖維等が挙げられる。

纖維状物の長さ、太さについては特に限定されず通常、長さは1～

200 mm、太さは 0.1 ~ 1.0 デニール (0.11 ~ 1.10 d t e x) の範囲が好適である。

形状についても纖維状であれば特に限定されず、ウェブ状、細い円筒状、裁断されたスプリットヤーン状、ステープル状、フィラメント状等
5 が例示される。

吸収体に対する本発明の吸水剤の添加量は、吸収体の種類やサイズ、目標とする吸収性能に応じて種々変化させることができるが、吸水剤と纖維状物の合計質量に基づいて、30 ~ 95 質量%が好ましく、さらに好ましくは 40 ~ 95 質量%、特に好ましくは 50 ~ 95 質量%である。
10 この範囲であると、得られる吸収体の吸収能がさらに良好となりやすい。

本発明の吸水剤は、被吸収液（汗、尿及び血液等の体液並びに海水、地下水及び泥水等の水等）を吸収した場合であってもさらっとした感触を示すため、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生用品に本発明の吸水剤
15 を適用した場合、優れた吸収性能のみならず、被吸収液が圧力下でも逆戻りしにくい優れた特徴を発揮する。

従って、本発明の吸水剤を用いることにより、どのような状態においても高い吸収性能を発揮する吸収性物品を容易に製造することができる。

すなわち、使用者が装着した状態で座ったり横になったような荷重の
20 かかった状態であっても吸収量及び吸収速度が低下せず、その結果モレ等の問題が極めて発生しにくい。

吸収性物品としては、吸収体、液体透過性シート、通気性バックシートを備える吸収性物品が好ましく、さらに好ましくは衛生用品としての
25 吸収性物品である。

衛生用品としては、例えば、紙おむつ（子供用紙おむつ、大人用紙お

むつ等)、ナプキン(生理用ナプキン等)、紙タオル、パッド(失禁者用パッド、手術用アンダーパッド等)、ペットシート(ペット尿吸収シート)等が挙げられる。これらの衛生物品のうち、紙おむつにより適している。さらに、紙おむつのうちでも、下記のSDME法で測定した表面ドライネス値が50%以上、さらに好ましくは55%以上の紙おむつに最適である。

<SDME法による表面ドライネス値>

SDME法による表面ドライネス値は、SDME (Surface Dryness Measurement Equipment) 試験器(WK system社製)を用いて次の手順で測定される。

SDME試験器の検出器を十分に湿らした紙おむつ[紙おむつを覆う程度の人工尿(塩化カルシウム0.03質量%、硫酸マグネシウム0.08質量%、塩化ナトリウム0.8質量%及び脱イオン水99.09質量%)中に浸し、60分放置した]の上に置き、0%ドライネス値を設定し、次に、SDME試験器の検出器を乾いた紙おむつ(紙おむつを80℃、2時間加熱乾燥した)の上に置き100%ドライネスを設定し、SDME試験器の校正を行う。

次に、測定する紙おむつの中央に金属リング(内径70mm、外径80mm、長さ50mm、重量300g)をセットし、人工尿80mlを注入する。注入後直ちに金属リングを取り去り、紙おむつの中央にSDME検出器を紙おむつに接触してセットし測定を開始する。測定開始後、5分後の値をSDMによる表面Eのドライネス値とする。

なお、本発明の吸水剤は前記記載の衛生用品用途のみならず、ペット尿吸収剤、携帯トイレの尿ゲル化剤、青果物等の鮮度保持剤、肉類、魚介類のドリップ吸収剤、保冷剤、使い捨てカイロ、電池用ゲル化剤、植物や土壤等の保水剤、結露防止剤、止水材やパッキング材、人工雪等、

種々の用途にも有用である。

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、部は質量
5 部を示し、%は質量%を示す。

なお、保水量（x1）、荷重下吸収量（x2）、荷重下通液速度（Y）、粒度分布及び質量平均粒径は、前述した方法により測定した。

＜実施例1＞

ガラス製反応容器に、アクリル酸ナトリウム77部、アクリル酸2
10 2.85部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.15部及び脱イオン水293部、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.001部を仕込み、攪拌、混合しながら内容物の温度を3℃に保った。

内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液0.3部、アスコルビン酸の0.2%水溶液0.8部及び2',2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液0.8部を添加・混合して重合を開始させ、重合温度80±2℃で約5時間重合することにより含水ゲル状重合体（A-1）を得た。

この含水ゲル状重合体（A-1）をインターナルミキサーで細断した後、135℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥し、重合体乾燥物を得た。

この重合体乾燥物を市販のジューサーミキサーにて粉碎し、目開き5
90及び250μmのふるいを用いて30～60メッシュの粒度に調整した後、このものの100部を高速攪拌（細川ミクロン製高速攪拌ターピュライザー：回転数2000rpm）しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水/メタノール混合溶液（水/メタノール
25

の質量比 = 70 / 30) を 2 部をスプレー噴霧しながら加えて混合し、140°C で 30 分間静置して加熱架橋することで吸水剤 (1) を得た。

この吸水剤 (1) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

5

<実施例 2>

ガラス製反応容器に、アクリル酸 81.7 部、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.15 部及び脱イオン水 241 部、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 0.001 部仕込みを仕込み、

10攪拌、混合しながら内容物の温度を 3°C に保った。

内容物に窒素を流入して溶存酸素量を 1 ppm 以下とした後、過酸化水素の 1% 水溶液 0.3 部、アスコルビン酸の 0.2% 水溶液 0.8 部及び 2', 2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの 2% 水溶液 0.8 部を添加・混合して重合を開始させ、重合温度 80 ± 2°C 15で約 5 時間重合することにより含水ゲル状重合体を得た。

この含水ゲル状重合体をインターナルミキサーで細断しながら、30% 水酸化ナトリウム水溶液 109.1 部を添加して混練することによりカルボキシル基の 72 モル% が中和された含水ゲル (A-2) を得た。

20さらに含水ゲル (A-2) を 140°C、風速 2.0 m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

得られた乾燥物を市販のジューサーミキサーにて粉碎し、目開き 590 及び 250 μ m のふるいを用いて 30 ~ 60 メッシュの粒度に調整した後、このものの 100 部を高速攪拌 (細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー: 回転数 2000 rpm) しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10% 水 / メタノール混合溶液 (水 / メタノールの

質量比 = 70 / 30) を 2 部加えて混合し、140℃で 30 分間静置して加熱架橋した。更に球状酸化ケイ素のコロイド水溶液であるクラリアントジャパン株式会社製クレボゾール 30 CAL 25 (30% 水分散液、pH = 3.5、平均粒子径 = 25 nm、比表面積 = 120 m² / g、5 固形分 30%) (B1) を 1 部添加することで吸水剤 (2) を得た。

この吸水剤 (2) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

<実施例 3>

10 ガラス製反応容器に、アクリル酸ナトリウム 77 部、アクリル酸 22.6 部、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル 0.4 部及び脱イオン水 293 部を仕込み、攪拌、混合しながら内容物の温度を 3℃ に保った。

内容物に窒素を流入して溶存酸素量を 1 ppm 以下とした後、過酸化水素の 1% 水溶液 0.3 部、アスコルビン酸の 0.2% 水溶液 0.8 部及び 2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの 2% 水溶液 0.8 部を添加・混合して重合を開始させ、重合温度 55 ± 2℃ で約 8 時間重合することにより含水ゲル状重合体 (A-3) を得た。

得られた (A-3) をインターナルミキサーで細断した後、135℃、風速 2.0 m / 秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

得られた乾燥物を市販のジューサーミキサーにて粉碎し、目開き 590 及び 250 μm のふるいを用いて 30 ~ 60 メッシュの粒度に調整した後、このもの 100 部を高速攪拌 (細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー: 回転数 2000 rpm) しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10% 水 / メタノール混合溶液 (水 / メタノールの質量比 = 70 / 30) を 2 流体式スプレーノズルで噴霧しながら 2 部加え

て混合し、140℃で30分間加熱架橋した。更に実施例2と同様に(B1)を1部添加することで吸水剤(3)を得た。

この吸水剤(3)の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表1に示す。

5

<実施例4>

ガラス製反応容器に、アクリル酸81.7部、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル0.4部及び脱イオン水241部、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.001部仕込みを仕込み、

10攪拌、混合しながら内容物の温度を3℃に保った。

内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液0.3部、アスコルビン酸の0.2%水溶液0.8部及び2',2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液0.8部を添加・混合して重合を開始させ、重合温度80±2℃で約5時間重合することにより含水ゲル状重合体を得た。

この含水ゲル状重合体をインターナルミキサーで細断しながら、30%水酸化ナトリウム水溶液109.1部を添加して混練することによりカルボキシル基の72モル%が中和された含水ゲル(A-4)を得た。

20さらに含水ゲル(A-4)を140℃、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

得られた乾燥物を市販のジューサーミキサーにて粉碎し、目開き590及び250μmのふるいを用いて30~60メッシュの粒度に調整した後、このもの100部を高速攪拌(細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー:回転数2000rpm)しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水/メタノール混合溶液(水/メタノールの質

量比 = 70 / 30) を 2 流体式スプレー機で噴霧しながら 2 部加えて混合し、140℃で 30 分間静置して加熱架橋した。更に実施例 2 と同様に (B1) を 1 部添加することで吸水剤 (4) を得た。

この吸水剤 (4) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差 5 及び評価結果を表 1 に示す。

<実施例 5>

実施例 1 において、N, N' - メチレンビスアクリルアミド 0.15 部に替えて、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.17 部を用いた他は、実施例 1 と同様にして表面架橋型の吸水剤 (5) を得た。

この吸水剤 (5) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差 及び評価結果を表 1 に示す。

<実施例 6>

実施例 2 において、過酸化水素の 1 % 水溶液 0.3 部に替えて、過硫酸カリウムの 1 % 水溶液 0.3 部を用いた他は、実施例 2 と同様にして表面架橋型の吸水剤 (6) を得た。

この吸水剤 (6) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差 及び評価結果を表 1 に示す。

20

<実施例 7>

実施例 4 において、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル 0.4 部の代わりにペンタエリスリトールトリアリルエーテル 0.5 部、脱イオン水 241 部の代わりに脱イオン水 375 部、2,2'-アゾビスマジノプロパンジハイドロクロライドの 2 % 水溶液 0.8 部の代わりに 2,2'-アゾビスマジノプロパンジハイドロクロライドの 2 % 水溶

液 1. 0 部を使用した他は、実施例 4 と同様にして表面架橋型の吸水剤 (7) を得た。

この吸水剤 (7) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

5

<実施例 8 >

実施例 4 において、(B 1) に代えて、下記の球状単粒子 (B 2) を同量使用する以外は実施例 4 と同様にして吸水剤 (8) を得た。この吸水剤 (8) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

(B 2) クラリアントジャパン株式会社製 “クレボゾール 30 CA L 50” (30% 水分散液、pH = 3.9、平均粒子径 = 50 nm、比表面積 50 m²/g)

15 <実施例 9 >

攪拌機、環流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を付設した四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン 121.2 部を入れ、ソルビタンモノステアレート 0.9 部を添加して溶解させた後、窒素ガスを吹き込んで、溶存酸素を追い出した。別に、コニカルビーカー内でアクリル酸 4.5 部と水 6.4 部との混合液に、氷冷下、水酸化ナトリウムの 25% 水溶液 70.0 部を加えてカルボキシル基の 70 モル% を中和した。次いで架橋剤として、N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.033 部、水溶性連鎖移動剤として次亜リン酸ナトリウム 0.0546 部、及び重合開始剤として 2, 2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライド 0.031 部を加えて溶解させた。

次いで、前記の四つ口丸底フラスコの内容物に、このコニカルビーカ

ーの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバーリングしながら油浴にてフラスコ内温度を上昇させ、その内温を 60 ± 2 °C に保ち、攪拌しながら 2 時間重合させた。2 時間後の内容物は水で膨潤した架橋重合体がシクロヘキサン中に分散してスラリー状となっていた。次いで、油浴の温度を上げ、フラスコ内のシクロヘキサンとの共沸により、膨潤した架橋重合体の水分が 20 % になるまで脱水を行った。脱水後攪拌を停止し、湿潤ポリマー粒子が丸底フラスコの底に沈降したので、デカンテーションによりシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥機に移し、80 ~ 90 °C に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした架橋重合体の粒子状物が得られた。このもの 30 部を高速攪拌（細川ミクロン株式会社製高速攪拌タービュライザー：回転数 2000 rpm）しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 10 % 水／メタノール混合溶液（水／メタノールの質量比 = 70 / 30）を 2 流体式スプレー機で噴霧しながら 0.6 部加えて混合し、140 °C で 30 分間静置して加熱架橋した。更に実施例 2 と同様に (B1) を 1 部添加することで吸水剤 (9) を得た。

この吸水剤 (9) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

20

＜実施例 10＞

実施例 4 において、表面架橋時の溶媒組成を水／メタノールの質量比 = 70 / 30 に代えて、98 / 2 にする以外は実施例 4 と同様にして吸水剤 (10) を得た。この吸水剤 (10) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

<実施例 1 1 >

実施例 1において、重合温度及び時間を 80 ± 2 ℃で 5 時間のかわりに 55 ± 2 ℃で 8 時間にする以外は実施例 1 と同様にして、吸水剤 (1 1) を得た。この吸水剤 (1 1) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

<実施例 1 2 >

実施例 2において、重合温度及び時間を 80 ± 2 ℃で 5 時間のかわりに 55 ± 2 ℃で 8 時間にする以外は実施例 2 と同様にして吸水剤 (1 2) を得た。この吸水剤 (1 2) の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

<比較例 1 >

ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウムを使用しない以外は実施例 1 と同様にして比較吸水剤 (1') を得た。この比較吸水剤 (1') の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

<比較例 2 >

ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウムを使用しないこと及び表面架橋時の溶媒組成：水／メタノールの質量比 = 70 / 30 に代えて、98 / 2 としたこと以外は実施例 2 と同様にして比較吸水剤 (2') を得た。この比較吸水剤 (2') の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

25

<比較例 3 >

表面架橋時の溶媒組成：水／メタノールの質量比 = 70 / 30 に代えて、98 / 2 にする以外は実施例 1 と同様にして比較吸水剤 (3') を得た。この比較吸水剤 (3') の粒度分布、赤外吸光分析による吸光度の標準偏差及び評価結果を表 1 に示す。

表 1

	吸水剤	実 施 例												比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
粒度(%)	710 μm 以上	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	710-500 μm	9.3	14.9	19.3	18.1	15.2	14.8	18.1	9.3	19.3	18.3	9.2	14.8	15.2	18.1	9.4
	500-298 μm	56.6	56.6	57.5	55.3	56.4	56.7	55.3	56.6	57.5	55.7	56.1	56.4	56.4	55.3	56.8
	298-149 μm	22.4	26.6	22.0	22.4	26.5	26.5	22.4	22.4	22.0	21.9	22.3	26.8	26.5	22.4	22.2
	149 μm 未満	1.6	1.8	1.1	2.1	1.8	1.9	2.1	1.6	1.1	2.0	2.2	2.1	1.8	2.1	1.5
平均粒径(μm)		363	365	362	354	364	363	354	363	362	363	364	366	364	354	354
吸光度の標準偏差		2	2	2	2	2	2	2	2	2	1.5	2	2	2	1.5	1.5
保水量(x 1)(g/g)		3.6	3.6	3.5	3.5	3.5	3.5	3.6	3.6	3.5	3.5	3.6	3.6	3.4	3.4	3.5
荷重下吸収量(x 2)(g/g)		2.6	2.3	2.2	2.5	2.6	2.3	2.6	2.4	2.3	2.3	2.6	2.3	2.0	1.8	1.9
荷重下通液速度(Y)(ml/分)		2	7	9	20	2	7	20	18	18	17	2	7	1	1.6	1

<紙おむつの評価>

本発明の吸水剤（1）～（12）、及び比較吸水剤（1'）～（3'）を用いて吸収体を作成し、後述の方法で作成した紙おむつの荷重下吸収量、荷重下吸収速度、荷重下拡散面積、表面ドライ感、SDM_Eによる表面ドライネス値について下記の方法で測定した。以下特に定めない限り%は質量%を示す。測定結果を表2に示した。

<おむつの荷重下吸収量>

円筒（内径3cm、長さ20cm）を中心位置に備え、前記中心位置に円筒の内径と同じ大きさの円形の穴を有するアクリル板（140mm×360mm、質量0.5Kg）からなる器具を用意し、円筒が付いていない面を下にして水平に置いた紙おむつ（140mm×360mm）の上に乗せ、アクリル板の上に20Kgの荷重を均一に乗せる（合計荷重20.5Kg）。次いで、円筒に80mlの人工尿を注ぎ、5分後さらに80mlの2回目の人工尿を注入する。さらに5分後（最初の注入から10分後）に80mlの3回目の人工尿を注入し、その後5分放置する。

荷重、アクリル板を取り除き、紙おむつに吸収されなかった人工尿を取り去った後、この紙おむつ（ウェットサンプル）の質量（Wg）を測定する。Wをおむつの荷重下吸収量とする。

20 <荷重下吸収速度>

円筒（内径3cm、長さ20cm）を中心位置に備え、前記中心位置に円筒の内径と同じ大きさの円形の穴を有するアクリル板（140mm×360mm、質量0.5Kg）からなる器具を用意し、円筒が付いていない面を下にして水平に置いた紙おむつ（140mm×360mm）の上に乗せ、更にアクリル板の上に20Kgの荷重を均一に乗せる（合計荷重20.5Kg）。次いで、円筒に80mlの人工尿（青インキで

着色) を注ぐ。10分後にさらに80mlの2回目の人工尿を注入する。同様にして10分後に80mlの3回目の人工尿を注入する。

この3回目の着色した人工尿を注入してから、円筒内的人工尿が紙おむつに吸収されて円筒内に無くなるまでの時間(秒)を測定し、荷重下5 吸収速度とした。

<荷重下拡散面積>

荷重下吸収速度を測定した後の紙おむつを用いて、人工尿が吸収されて平面方向に広がった面積を測定し、荷重下拡散面積とした。

<表面ドライ感>

10 荷重下拡散面積を測定した後の紙おむつを用いて、この紙おむつ表面のドライ感を10人のパネラーで指触判定し、次の4段階で評価した。10人の平均を求め、表面ドライ感とした。

○：ドライ感良好

△：わずかに湿っぽいが、満足できるレベルのドライ感

15 ×：ドライ感に乏しく、湿っぽい状態、又はドライ感無く、濡れた状態

<SDME法による表面ドライネス値>

SDME法による表面ドライネス値は、SDME (Surface Dryness Measurement Equipment) 試験器(WK system社製)を用いて次の手順で測定した。

20 SDME試験器の検出器を十分に温らした紙おむつ(人工尿中に紙おむつを充分に浸し、60分放置した)の上に置き、0%ドライネス値を設定し、次に、SDME試験器の検出器を乾いた紙おむつ(紙おむつを80°C、2時間加熱乾燥した)の上に置き100%ドライネスを設定し、SDME試験器の校正を行った。

25 次に、測定する紙おむつの中央に金属リング(内径70mm、長さ50mm)をセットし、人工尿80mlを注入した。注入後直ちに金属リ

ングを取り去り、紙おむつの中間に S D M E 検出器を紙おむつに接触してセットし測定を開始した。測定開始後、5 分後の値を S D M E による表面ドライネス値とした。

5 <実施例 1 3 ~ 2 4 >

10 フラッフパルプ 1 0 0 部と、実施例 1 ~ 1 2 で得られた本発明の吸水剤 (1) ~ (1 2) 1 0 0 部とを気流型混合装置で混合した混合物を坪量 (単位面積当たりの質量) 約 4 0 0 g / m² となるように均一に積層し、5 K g / c m² の圧力で 3 0 秒間プレスし、実施例 1 3 ~ 2 4 の吸収体 (B 1) ~ (B 1 2) を得た。得られた吸収体を 1 4 c m × 3 6 c m の長方形に裁断し、各々の上下に吸収体と同じ大きさの吸水紙 (坪量 1 5. 5 g / m²) を配置し、更に市販の紙おむつに使用されているポリエチレンシートを裏面に、ポリエチレン製不織布 (坪量 2 0. 0 g / m²) を表面に配置することにより紙おむつを作成した。

15 これらの紙おむつの荷重下吸収量、荷重下吸収速度、荷重下拡散面積、表面ドライ感、S D M E による表面表面ドライネス値を評価した結果を、表 2 に示した。

<実施例 2 5 >

20 フラッフパルプ 5 0 部の層を形成した後、実施例 2 で得られた吸水剤 (2) 1 0 0 部を均一に散布し、更にその上にフラッフパルプ 5 0 部の層を積層してサンドイッチ構造とし、5 K g / c m² の圧力で 3 0 秒間プレスして、吸収体 (C 2) を得た。得られた吸収体を 1 4 c m × 3 6 c m の長方形に裁断し、各々の上下に吸収体と同じ大きさの吸水紙 (坪量 1 5. 5 g / m²) を配置し、更に市販の紙おむつに使用されているポリエチレンシートを裏面に、ポリエチレン製不織布 (坪量 2 0. 0 g

／m²）を表面に配置することにより紙おむつを作成した。

この紙おむつの荷重下吸収量、荷重下吸収速度、荷重下拡散面積、表面ドライ感、S D M E の表面ドライネス値を評価した結果を、表 2 に示した。

5

＜比較例 4、5 及び 6 ＞

10 フラッフパルプ 100 部と比較例 1、2 及び 3 で得られた比較吸水剤（1'）、（2'）又は（3'）100 部とを気流型混合装置で混合した混合物を坪量約 400 g／m²となるように均一に積層し、5 Kg／cm² の圧力で 30 秒間プレスし、比較例 4、5 及び 6 の比較吸収体（B1'）、（B2'）及び（B3'）を得た。得られた吸収体を 14 cm × 36 cm の長方形に裁断し、各々の上下に吸収体と同じ大きさの吸水紙（坪量 15.5 g／m²）を配置し、更に市販の紙おむつに使用されているポリエチレンシートを裏面に、ポリエチレン製不織布（坪量 15 20.0 g／m²）を表面に配置することにより紙おむつを作成した。

これらの紙おむつの荷重下吸収量、荷重下吸収速度、荷重下拡散面積、表面ドライ感、S D M E の表面ドライネス値を評価した結果を、表 2 に示した。

表 2

		紙おむつに 使用した 吸収体	紙おむつの性能				
			荷重下 吸収量 (g/秒)	荷重下 吸収速度 (秒)	荷重下 拡散面 積 (cm ²)	表面 ドライ感	SDME 表面ドライネス値 (%)
実 施 例	1 3	B 1	2 8 7	3 5 5	4 4 4	○	7 5
	1 4	B 2	2 6 6	3 6 2	4 3 7	○	6 5
	1 5	B 3	2 7 2	3 4 1	4 5 0	○	7 0
	1 6	B 4	2 5 9	3 5 3	4 5 8	○	6 2
	1 7	B 5	2 6 3	3 4 1	4 4 0	○	6 8
	1 8	B 6	2 7 7	3 4 4	4 4 5	○	7 1
	1 9	B 7	2 5 1	3 6 5	4 4 0	○	6 0
	2 0	B 8	2 6 3	3 8 0	4 4 5	○	5 7
	2 1	B 9	2 7 7	3 7 1	4 4 0	○	6 4
	2 2	B 1 0	2 6 4	3 6 3	4 3 5	○	6 4
	2 3	B 1 1	2 8 5	3 5 4	4 4 3	○	7 3
	2 4	B 1 2	2 6 5	3 6 6	4 3 7	○	6 7
	2 5	C 2	2 4 7	3 2 1	4 2 7	○	8 0
比較 例	4	B 1'	3 0 3	4 8 2	3 5 6	△	3 5
	5	B 2'	2 2 5	4 7 5	3 2 9	△	4 6
	6	B 3'	2 1 8	4 9 8	3 1 9	△	3 6

産業上の利用可能性

本発明の吸水剤は下記の効果を奏する。

①保水性能と荷重下での吸収性能及び含水ゲルの通液速度のバランスが
5 格段に優れ、吸水後もさらつとした感触を示す。

②紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生用品に本発明の吸水剤を適用した
場合、優れた吸収性能のみならず、被吸収液が圧力下でも逆戻りしにく
い優れた特徴を示す。

従って、本発明の吸水剤並びにそれを用いた吸収体は、どのような状
10 態においても高い吸収性能を発揮する吸収性物品等に好適に用いられ
る。

すなわち、使用者が装着した状態で座ったり横になったような荷重の
かかった状態であっても吸収量及び吸収速度が低下せず、その結果モレ
等の問題が極めて発生しにくい吸収性物品等に好適な吸水剤を提供でき
15 る。

また本発明の吸水剤の製造法は、上記の本発明の吸水剤を容易に製造
する方法を提供できる。

更に本発明の吸収性物品は、紙おむつ、生理用ナプキン、紙タオル、
パッド（失禁者用パッド、手術用アンダーパッド等）、ペットシート
20 （ペット尿吸収シート）等の衛生用品等に好適であり、どのような状態
においても高い吸収性能を発揮する吸収性物品を提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 水溶性ビニルモノマー (a 1) 及び／又は加水分解により (a 1) となるビニルモノマー (a 2) 並びに架橋剤 (b) を必須構成単位とする架橋重合体を含み、式 (1) 及び (2) を満たしてなる吸水剤。

$$(Y) \geq -1.14(X) + 69.5 \quad (1)$$

$$(X) = ((x_1)^2 + 4 \times (x_2)^2)^{1/2} \quad (2)$$

[式中、(x 1) は生理食塩水に 1 時間浸漬後の吸水剤の保水量 (g/g) であり、(x 2) は 0.9 p s i の荷重下における生理食塩水に 1 時間浸漬後の吸水剤の吸収量 (g/g) である。また、(Y) は吸水剤を生理食塩水に 1 時間浸漬後の 0.3 p s i の荷重下における生理食塩水の通液速度 (ml/分) である]

2. 更に、式 (3) 及び (4) を満たしてなる請求項 1 記載の吸水剤。

$$4.5 \leq (X) \leq 100 \quad (3)$$

$$2 \leq (Y) \leq 75 \quad (4)$$

3. 水溶性ビニルモノマー (a 1) 及び／又は加水分解により (a 1) となるビニルモノマー (a 2) 並びに内部架橋剤 (b 1) を必須構成単位としてなる架橋重合体を含み、下記①～③の内少なくとも 2 つを満足してなる吸水剤。

①元素記号として、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Os、Ir、Pt 及びAuからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素 (c 1) を架橋重合体の質量に基づいて 10%～1 質量 % 含有する。

②平均粒径 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の水不溶性球状単粒子 (d) を架橋重合体の質量に基づいて 0.1 ~ 1 質量% 含有する。

③表面架橋剤 (b 2) で表面架橋され、エステル結合又はアミド結合に由来するカルボニル基又はアミノ基の赤外吸光分析による吸光度の架橋重合体一粒における標準偏差 (S) が 15 以下である。
5

4. 表面架橋剤 (b 2) で表面架橋され、カルボニル基又はアミノ基の赤外吸光分析による吸光度の標準偏差が 10 以下である請求項 3 記載の吸水剤。

10

5. 平均粒径が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、比表面積が $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の水不溶性球状単粒子 (d) を架橋重合体の質量に基づいて 0.1 ~ 1 質量% 含有してなる請求項 3 記載の吸水剤。

15

6. 水不溶性球状単粒子 (d) が非結晶酸化ケイ素である請求項 5 記載の吸水剤。

7. 水不溶性球状単粒子 (d) の pH (10 質量% 水溶液) が 2 ~ 1 である請求項 5 記載の吸水剤。

20

8. 水溶性ビニルモノマー (a 1) 及び／又は加水分解により (a 1) となるビニルモノマー (a 2) 並びに内部架橋剤 (b 1) を必須構成単位としてなる架橋重合体を含む吸水剤の製造法であって、下記工程 ①～③ の内少なくとも 2 つの工程を含む吸水剤の製造法。

25

① (i) ~ (i i i) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの条件を含む架橋重合体の重合工程。

(i) (a 1)、(a 2)、共重合可能なその他のビニルモノマー (a 3) 及び (b 1) の重合濃度が (a 1)、(a 2)、(a 3)、(b 1) 及び反応溶媒の質量に基づいて $1 \times 10^{-4} \sim 20$ 質量% であること。

5 (i i) 重合温度が (T ± 5) °C の範囲内であって、T が 0 ~ 60 であること。

(i i i) 元素記号として、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Os、Ir、Pt 及びAu からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素 (c 1) と、陰イオン及び/又は中性分子からなる配位子 (c 2) とをしてなる錯体 (c) の存在下で、重合すること。

②平均粒径 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の水不溶性球状単粒子 (d) と架橋重合体とを混合する工程。

15 ③表面架橋剤 (b 2) によりエステル結合又はアミド結合を形成させ、該結合に由来するカルボニル基又はアミノ基の赤外吸光分析による吸光度の架橋重合体一粒における標準偏差 (S) を 15 以下にする方法により架橋重合体を表面架橋する工程。

9. 表面架橋する工程③を含み、且つ標準偏差 (S) を 15 以下にする方法が、下記 (i) ~ (i i i) のいずれかの方法である請求項 8 記載の製造方法。

(i) 表面架橋剤 (b 2) を架橋重合体粒子に連続噴霧する方法

(i i) 表面架橋剤 (b 2) からなる溶液、乳化液又は分散液を架橋重合体粒子に連続噴霧する方法

25 (i i i) 架橋重合体粒子を流動層で流動させ、表面架橋剤 (b 2) 又はこの溶液、乳化液若しくは分散液を添加する方法

10. 請求項1～7のいずれかに記載の吸水剤と纖維状物とを含有してなる吸収体。

5 11. 請求項10記載の吸収体を備えてなる吸収性物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/00, C08J3/24, C08F2/44, C08J3/12, A61F13/53,
A61L15/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/00, C08J3/24, C08F2/44, C08J3/12, A61F13/53,
A61L15/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-200006 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 24 July, 2001 (24.07.01), Claims 1, 7; column 12, lines 41 to 42; Par. No. [0044]; table 2 (Family: none)	1-2, 10-11 3-9
X	EP 845272 A2 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 03 June, 1998 (03.06.98), Page 6, lines 5 to 18; table 3 & JP 11-28355 A Par. Nos. [0030] to [0032]; table 3	1-2, 10-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2003 (28.02.03)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/12003

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1072630 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 31 January, 2001 (31.01.01), Table 1 & JP 2001-98170 A Table 1	1-2,10-11
X	EP 618005 A2 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 05 October, 1994 (05.10.94), Table 1 & JP 6-287220 A Table 1	1-2,10-11
Y	JP 2001-79829 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Par. No. [0054] (Family: none)	3-9
Y	JP 2000-198853 A (Kaneka Corp.), 18 July, 2000 (18.07.00), Column 14, lines 22 to 29 (Family: none)	3-9
Y	JP 10-279693 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Par. No. [0014] (Family: none)	3-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C09K3/00, C08J3/24, C08F2/44, C08J3/12,
A61F13/53, A61L15/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C09K3/00, C08J3/24, C08F2/44, C08J3/12,
A61F13/53, A61L15/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-200006 A (三洋化成工業株式会社) 2001.07.24	1-2, 10-11
Y	請求項1, 7, 第12欄第41-42行目, 【0044】 , 表2 (ファミリーなし)	3-9
X	EP 845272 A2 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 1998.06.03 Page6, line5-18, Table3 &JP 11-28355 A, 【0030】 - 【0032】 , 表3	1-2, 10-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.02.03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V 2935



電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	EP 1072630 A1(Nippon Shokubai Co., Ltd.) 2001. 01. 31 Table1 &JP 2001-98170 A, 表1	1-2, 10-11
X	EP 618005 A2(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd.) 1994. 10. 05 TABLE1 &JP 6-287220 A, 表1	1-2, 10-11
Y	JP 2001-79829 A(株式会社日本触媒) 2001. 03. 27 【0054】 (ファミリーなし)	3-9
Y	JP 2000-198853 A(鐘淵化学工業株式会社) 2000. 07. 18 第14欄第22-29行目 (ファミリーなし)	3-9
Y	JP 10-279693 A(富士ゼロックス株式会社) 1998. 10. 20 【0014】 (ファミリーなし)	3-9